

5. Lasing farbstoffdotierter hexagonaler Mikroresonatoren

Laseremission aus modifizierten Molekularsieben wurde zum ersten Mal von unserer Arbeitsgruppe in den AlPO_4 -5/Pyridin 2 und AlPO_4 -5/Rhodamin BE50-Kompositen [33] beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit konnte zusätzlich die Lasertätigkeit in AlPO_4 -5/DCM, AlPO_4 -5/Oxazin 1 und SAPO-5/Rhodamin BE50- Kompositkristallen demonstriert werden.

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie aus der Kombination der geometrischen Form der Kristalle und den optischen Eigenschaften des aktiven Farbstoffmediums der Laserprozess in den Molekularsieb-Kompositen zustande kommen kann. Dabei wird diskutiert, welche Anforderungen die gekapselten Farbstoffmoleküle besitzen müssen, damit stimulierte Emission erfolgen kann. Die Lasereigenschaften der einzelnen Komposit-Kristalle und Ergebnisse der Experimente in denen die Kopplung von Mikroresonatoren untersucht wurde, sowie die möglichen Anwendungsbereiche, werden erläutert.

5.1. Mikroresonator-Struktur in Molekularsieben

In den vorherigen Kapiteln wurde über die Ausrichtung der Farbstoffmoleküle in den AlPO_4 -5-Kanälen berichtet. Bei allen Komposit-Kristallen konnte gezeigt werden, dass ein gewisser Anteil der Farbstoffmoleküle mit deren optischen Dipolmomenten parallel zur Kristalllängsachse ausgerichtet ist. Der Vorgang der Ausrichtung der Farbstoffmoleküle, bzw. Dipole, in der Wirtsmatrix ist in Abbildung 5.1 (a) dokumentiert. Da entlang der Dipolachse keine Lichtemission erlaubt ist, kann die Lichtverstärkung in den Kompositkristallen nur für senkrecht zur Kristallachse propagierende Wellen erfolgen. Für diese Wellen muss daher ein orthogonal zur Kristallachse propagierendes Strahlenbündel existieren, für das die Bedingung der totalen internen Reflexion an den hexagonalen Wachstumsflächen erfüllt ist. Durch die reflektierenden natürlichen prismatischen Flächen der Molekularsiebkomposite entsteht ein Ringresonator, der die notwendige Rückkoppelung für den Laserprozess festsetzt.

Diese Art der Ausbreitung des Lichts ist analog zu der in Rundkuppeln von Kathedralen beobachtbaren, von Lord Rayleigh im Jahre 1870 untersuchten, Art der Schallausbreitung [131]. In Anlehnung an das akustische Analogon wird die strahlenoptische Interpretation der Zirkulation des Lichts in hexagonalen Mikroresonatoren als *Flüstergaleriemode* bezeichnet.

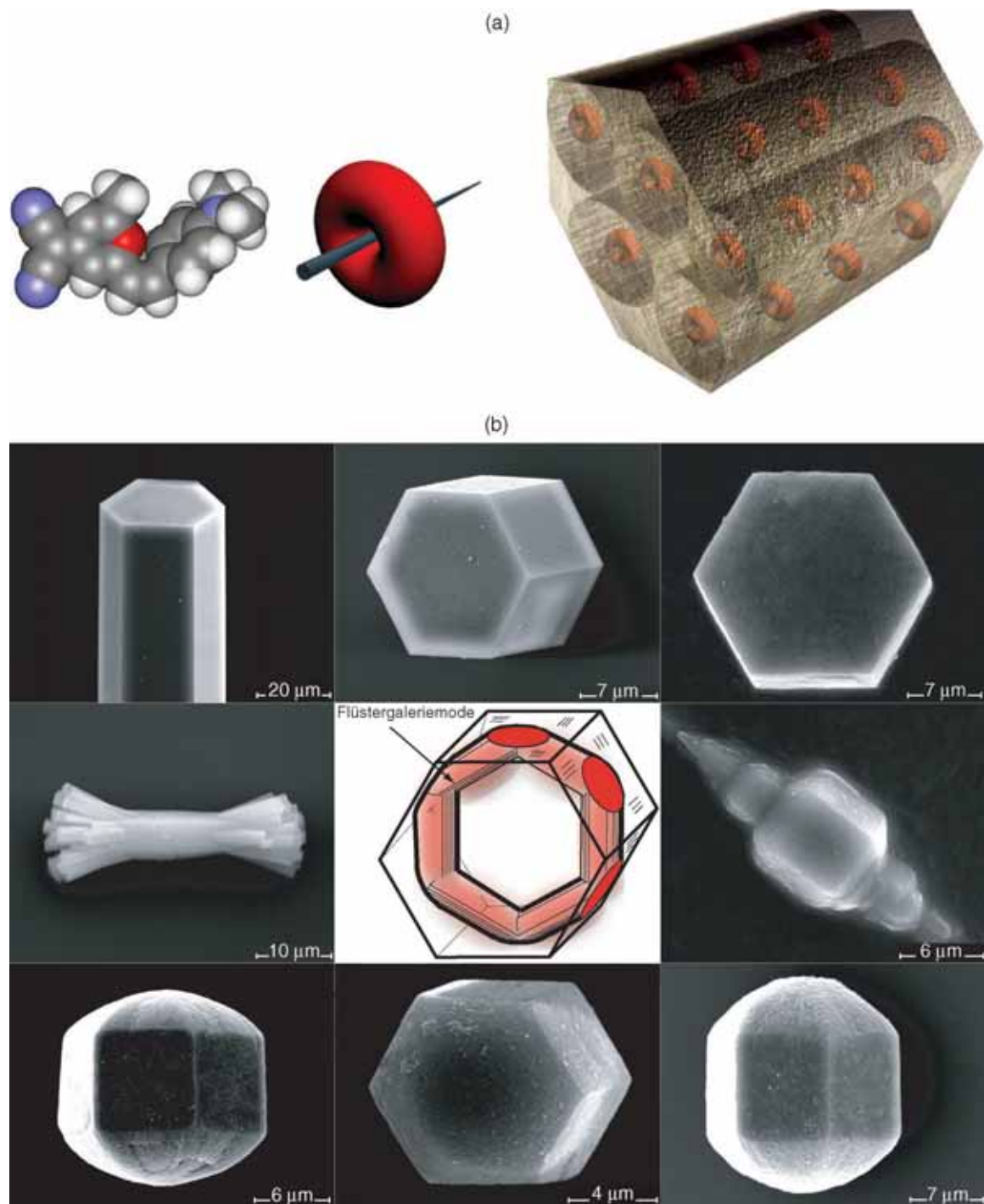


Abb. 5.1.: (a) Darstellung der ausgerichteten Farbstoff-Moleküle als Dipole innerhalb der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kanäle. (b) Elektronenmikroskopische-Bilder von typischen Kompositkristall-Morphologien mit Lasereigenschaften. Das Strahlenbild in der Mitte zeigt eine Modell-Darstellung der internen Totalreflexion (TIR) innerhalb des hexagonalen Resonators (Flüstergaleriemode).

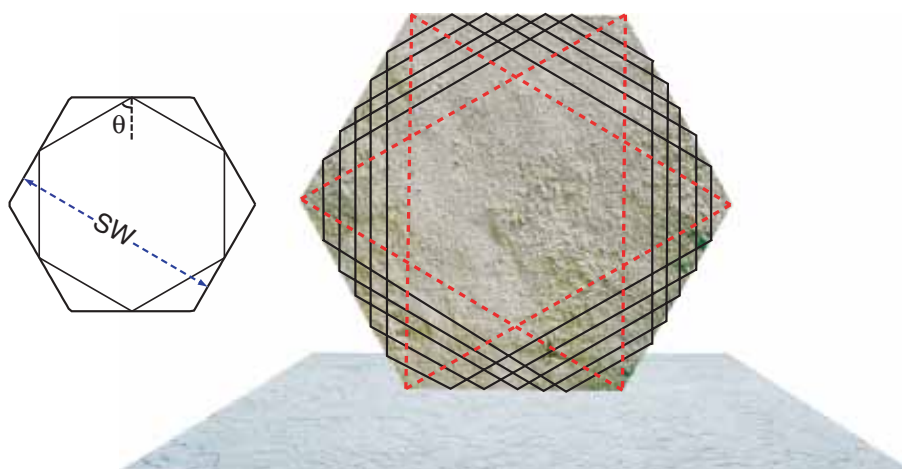


Abb. 5.2.: Die hier gezeigte Familie der Strahlumläufe in der Hexagonkavität besitzt dieselbe Länge ($L = 3 \cdot SW$) und gleichen Einfallswinkel ($\theta = 60^\circ$) und erfüllt die Bedingung für die totale interne Reflexion ($\sin \theta > 1/n = 0.7$). Für die Strahlen, die genau auf die Ecken treffen, versagt das Strahlenbild-Modell [132].

Diese einfache Vorstellung hat sich aber als unzureichend erwiesen, um die wahre Feldverteilung innerhalb und außerhalb der kleinen Mikroresonatoren zu beschreiben.

Für die Mikroresonatoren muss das klassische Bild der totalen internen Reflexion korrigiert werden. Der Grund ist, dass die Lichtwellenlänge λ/n im Medium mit dem Brechungsindex n im Vergleich zu charakteristischen lateralen Abmessungen des Resonators nicht mehr als klein betrachtet werden kann. Die Anwesenheit der scharfen Ecken in den Hexagonen führt dazu, dass die Dynamik nicht mehr integrabel ist [133]. Die Situation in den hexagonalen Mikrokavitäten ist ähnlich mit der polygonalen Klasse von sog. *Billiards* [134].

Eine exakte Berechnung der Feldverteilung basiert auf der Lösung der Maxwellgleichungen in einem hexagonalen, dielektrischen Prisma, und wurde von Dr. Jens U. Nöckel vom Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme durchgeführt und ausführlich in den Referenzen [132, 135, 136, 137] beschrieben. Aufgrund der Komplexität des Problems, wurden die numerischen Berechnungen der Resonanz-Moden auf passive kleine Kavitäten beschränkt durchgeführt.

Einen Eindruck der Energieverteilung einer resonanten Mode innerhalb eines passiven dielektrischen Hexagons, gibt Abb. 5.3. Die Simulationsbilder (b) und (c) zeigen den Feldverlauf im Falle einer links umlaufenden Welle und einer stehenden Welle im Hexagonresonator. Aufgrund der Spiegelsymmetrie des Strahlenverlaufs im Resonatorinneren, sind rechts und links propagierende Felder gleichwertig. Wie aus den Feldsimulationsbildern zu erkennen ist, verläßt die Strahlung den Resonator an den Ecken und propagiert praktisch parallel zur angrenzenden Seitenfläche weg. Eine ähnliche Situation zeigen die experimentellen Laseremissionsbilder verschiedener Morphologien (Bilder (a)).

Im Vergleich zu kreisförmigen Resonatoren, können hexagonale Resonatoren weder fokussieren noch defokussieren. Der Unterschied zu sphärischen, kreisförmigen oder elliptischen Mikroresonatoren [138] ist die anisotrope Emission.

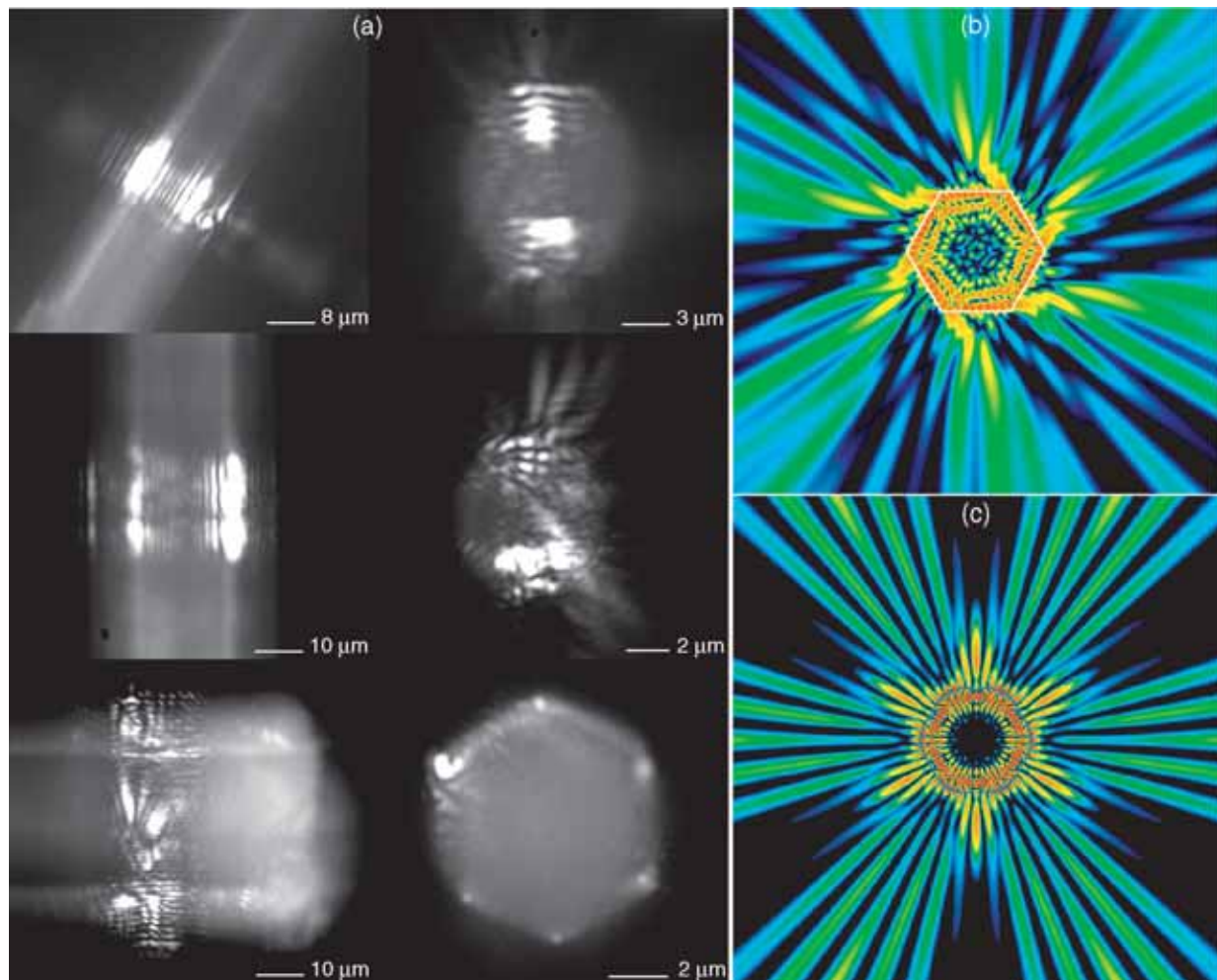


Abb. 5.3.: (a) Bilder der Laseremission von verschiedenen Mikroresonator-Morphologien. Deutlich ist der Austritt des Laserlichtes an den Kristallkanten zu erkennen. (b) Falschfarbendarstellung der Feldverteilung eines im Gegenuhrzeigersinn propagierenden Feldes in einer $4.5\ \mu\text{m}$ grossen Resonatorstruktur zeigt ebenfalls, dass die Emission an den Kanten erfolgt [135]. (c) Feldverteilung der stehenden Welle in einem hexagonalen Resonators der Schlüsselweite $4.5\ \mu\text{m}$. Diese resultiert aus der Superposition von rechts und links umlaufenden Moden [116]. Außerhalb der Mikrokavität, befindet sich eine beträchtliche Komponente des nichtstrahlenden evaneszenten Feldes, das im Bereich der geraden Flächenseiten weit in den äusseren Raum greift.

Bei einer Resonatorgrösse im Bereich einiger Wellenlängen befindet sich eine beträchtliche Komponente des Resonatorfeldes ausserhalb der eigentlichen dielektrischen Festkörperstruktur im nichtstrahlenden, evaneszenten Zustand. An diesen Stellen ist die nichtstrahlende Kopplung zweier Resonatoren möglich (siehe Paragraph 5.3).

Zur Klärung der Frage inwieweit sich die Resonatormoden durch die Schärfe bzw. Abrundung der Mikrokavität-Ecken beeinflussen lassen, wurde ein zweites numerisches Modell für die Lösung der Wellengleichung von Dr. J. Wiersig (MPI Physik komplexer Systeme

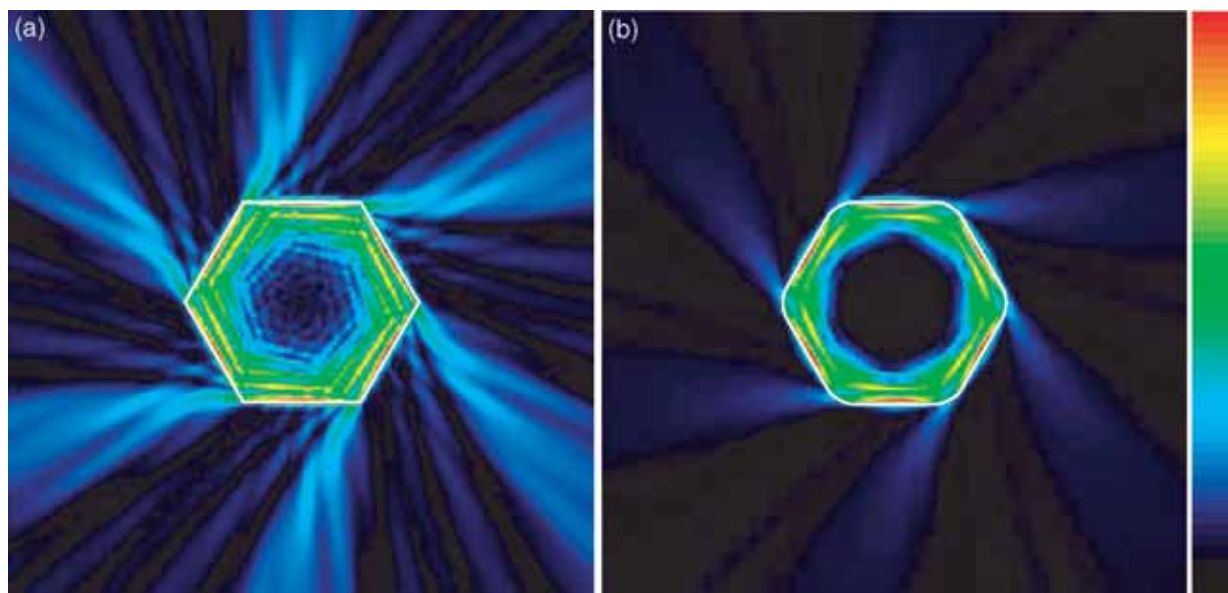


Abb. 5.4.: Falschfarbdarstellung der berechneten Modenstruktur in einer hexagonalen Mikroka-
vität der Schlüsselweite von $7\ \mu\text{m}$: (a) im Falle eines Abrundungsradius von $\rho = \lambda/10$ und (b) für
 $\rho \approx \lambda$. Die Farbskala gibt die Stärke der Emissionsintensität. Bilder aus Ref. [140].

in Dresden) entwickelt. Dieses sogenannte *semiklassische Strahlenmodell*, basiert auf der Randwertelement-Methode¹. Sie nutzt die Strahledynamik in polygonalen Resonatoren (Pseudointegrable Dynamik), sowie zwei Welleneffekte in einer semiklassischen Näherung (kleine Wellenlängen) [139, 140].

Abbildung 5.4 zeigt zwei Beispiele der Feldsimulationsverteilung in einer hexagonalen Mikroka-
vität mit schwach (a) und stark (b) abgerundeten Ecken. In beiden Fällen tritt die Emission überwiegend an den Ecken auf und propagiert parallel zu den Kristallfacetten. Bei einer Abrundung der Ecken im Wellenlängenbereich, zeigt sich eine reduzierte Intensität der Emission. Die innerhalb der Mikroka-
vität konzentrierte Intensität, ist ähnlich zu der Propagation von Flüstergalerie-Moden in schwach deformierten kreisförmigen Kavitäten.

¹Boundary Element Method (BEM)

5.2. Spektrale Eigenschaften der Laseremission

Die Anregung der Laseremission an einzelnen Mikrokristallen wurde mit dem in Abbildung 4.4 gezeigten und beschriebenen Aufbau durchgeführt. Als Pumplaser kam ein diodengepumpter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser zum Einsatz ($\lambda = 532$ nm und 4 ns Pulsdauer). Um Streueffekte zu vermeiden, wurde der Laserstrahl unter einem Winkel von 45° zum Detektionspfad mit einer Konvexlinse ($f = 80$ mm) in den zu untersuchenden Kristall fokussiert. Das Einstellen der Anregungsleistung wurde mit einem geeichten, variablen Graufilter durchgeführt. Für die Aufnahme der Laseremissionsbilder wurde synchron zum Spektrometer eine gekühlte CCD-Kamera geschaltet. Somit war es möglich, gleichzeitig für jedes aufgenommene Spektrum, ein zwei-dimensionales Bild der Emission zu erhalten.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Erkennungssignaturen für Laseremission:

- zeitliche Kohärenz (Monochromasie)
- gerichtete Strahlung
- räumliche Kohärenz (begrenzte Emissionsfläche)
- Laserschwelle

sowie die Lasereigenschaften, der bisher verwendeten Molekularsieb-Kristalle vorgestellt und diskutiert.

5.2.1. Stabförmige $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Komposite

Aufgrund der Inhomogenität der Farbstoffbeladung in den $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristallen, ließ sich die Laseremission nur in jenen Kristallgebieten anregen, in denen die Konzentration hoch genug war. Wie aus den Laseremissionsbildern in Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 deutlich zu erkennen ist, können sich die Emissionsgebiete sowohl über grosse Kristallbereiche erstrecken, als auch auf einzelne, abgetrennte Kristallgebiete beschränken. Es steht aber fest, dass die Laseremission nur in den perfekten, innerlich ungestörten, hexagonalen Kristallen auszumachen ist. Es konnte im Verlauf der Untersuchungen nicht in allen optisch hochwertigen Kristallen Laseremission angeregt werden. Dies liegt an den erwähnten Farbstoffgehalt-Fluktuationen in den Kristallen. Die Ausbeute an laseremittierenden Kristallen lag bei etwa 10 % in jeder Synthese.

Wie bei den konventionellen Resonatoren, dominieren bei geringer Anregungsintensität die spontanen Prozesse und es kann nur Fluoreszenz beobachtet werden. Wird eine gewisse Anregungsenergie überschritten, wachsen in der Umgebung des Fluoreszenzmaximums scharfe spektrale Spitzen heraus. Dies ist ein Hinweis darauf, dass stimulierte Prozesse über die spontanen dominieren.

Ein Beispiel von Laseremissionsspektren zeigt Abbildung 5.6. Bei allen mit DCM beladenen Proben konnte Lasertätigkeit beobachtet werden.

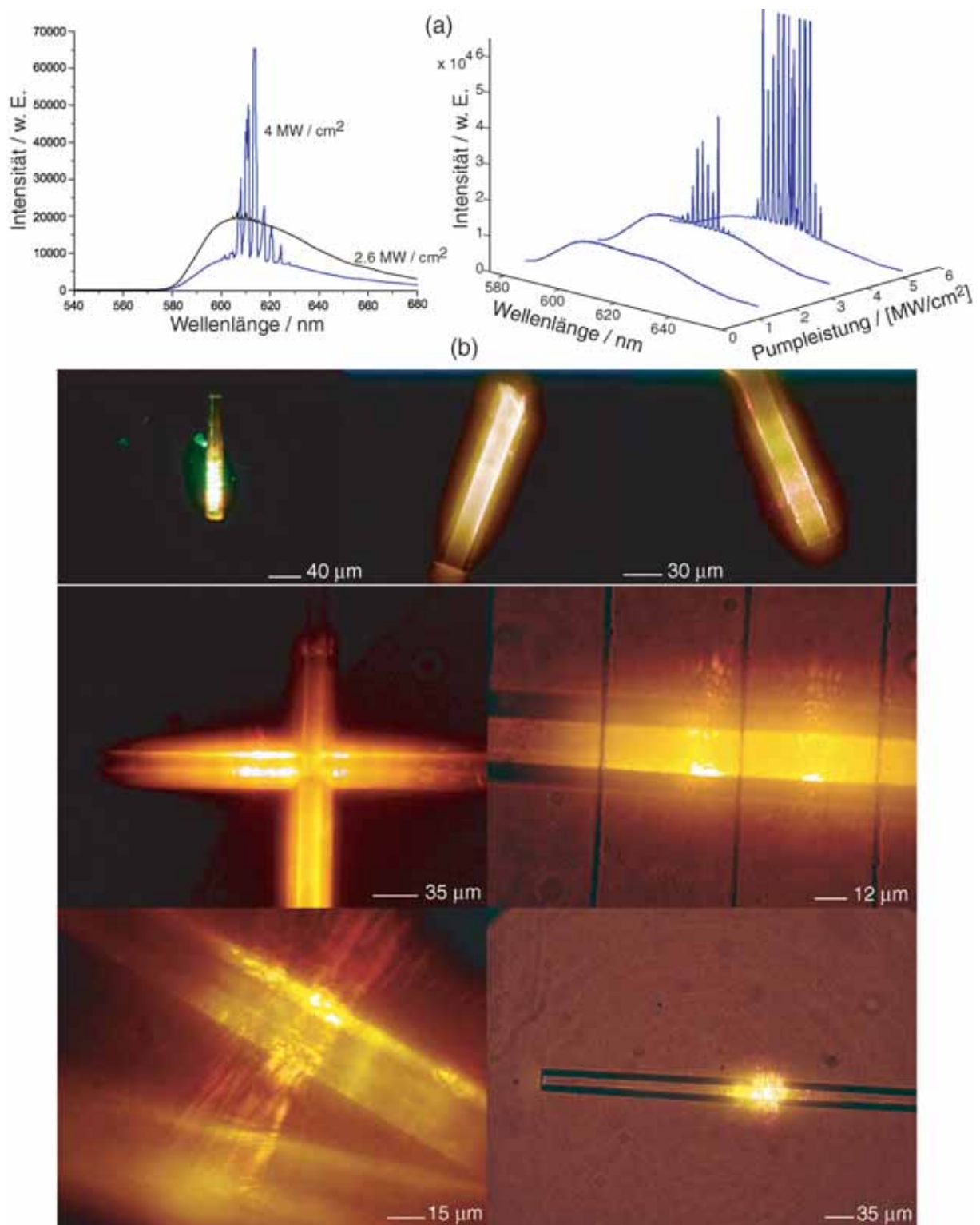


Abb. 5.5.: (a) Typische Emissionsspektren von AlPO₄-5/DCM-Kristallen bei verschiedenen Pumpintensitäten. Man sieht, wie bei höheren Pumpintensitäten die Spitzen anwachsen und zusätzliche Spitzen hinzukommen. (b) Mikroskop-Bilder der Laseremission von AlPO₄-5/DCM-Kristallen, welche mit einer Digitalkamera aufgenommen wurden. Die Laseremission zeichnet sich deutlich durch lokalisierte, gerichtete Lichtblitze an den Kristallkanten aus.

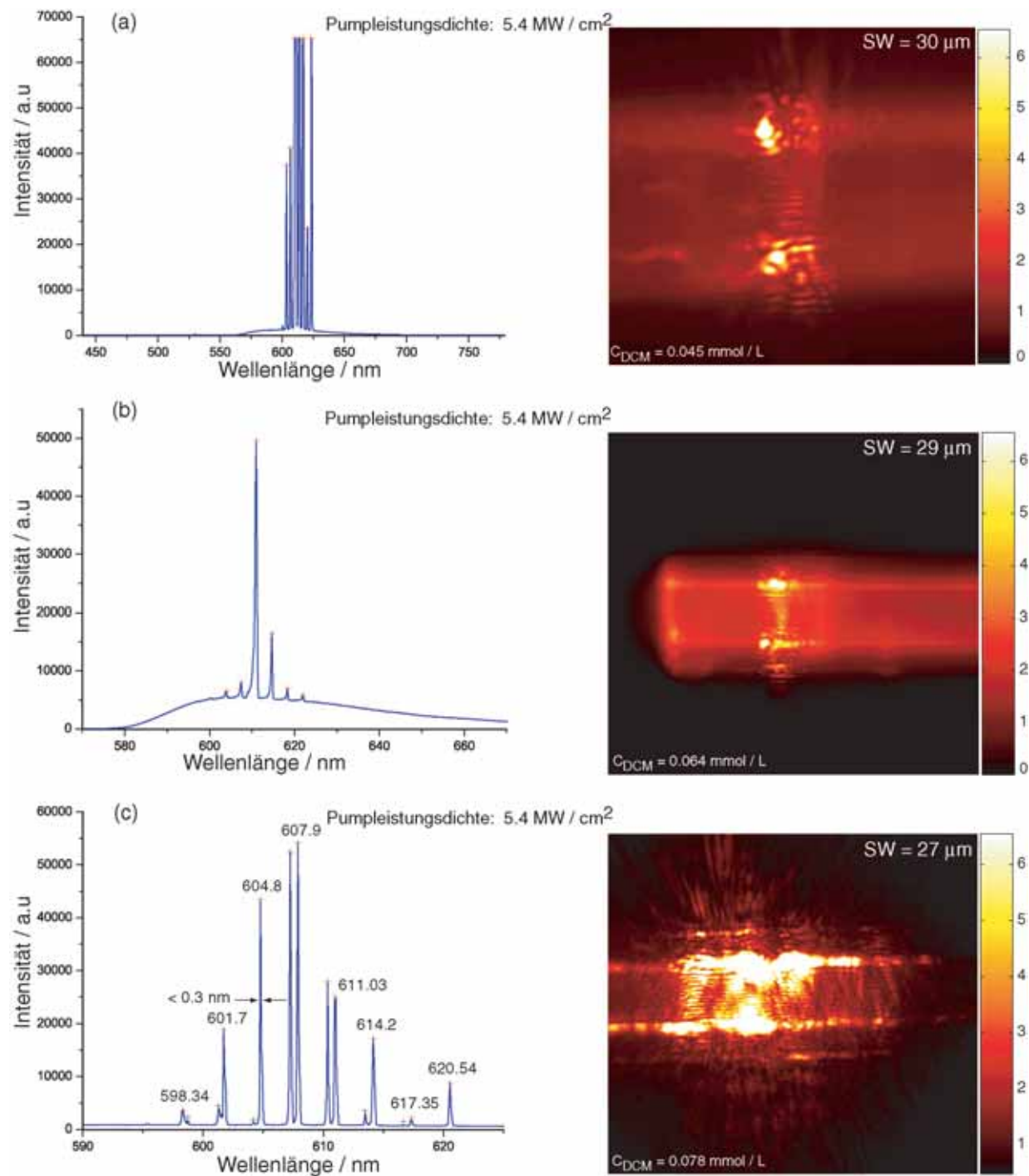


Abb. 5.6.: Beispiel von Laseremissionsspektren von $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristallen bei verschiedenen Schlüsselweiten (SW) und Konzentrationen. In den Bildern zeigen die weiß eingefärbten Stellen den starken Austritt der Laseremission an den Kristall-Kanten. Die Kreuze an den Spektren markieren die Position der Spektrallinien. Die mikroskopisch ermittelten Schlüsselweiten und die gemessenen Farbstoffkonzentrationen sind in den Bildern angegeben.

Die Austrittsstellen der Laseremission sind wie auch in den Simulationsbildern zu sehen, deutlich an den Hexagonkanten zu erkennen.

Aufgrund der Kristallgrößen, weisen die Spektren mehrere Spitzen auf, die sich in regelmässigen Abständen befinden. Bei allen untersuchten Kristallen lag die spektrale Breite der Laseremissionslinien unterhalb der Spektrometerauflösung (0.3 nm). Aus der Modendichte und den spektralen Abständen der Linien lassen sich zusätzliche Informationen wie Kohärenzlänge und Schlüsselweite der Kristalle ermitteln. So lässt sich eine untere Grenze für die zeitliche Kohärenzlänge von $L_c = \lambda^2 / \Delta\lambda = 1.24 \text{ mm}$ bei einer Linienbreite von 0.3 nm abschätzen.

Durch Auswerten des Modenabstandes kann man den Abstand von gegenüberliegenden Seiten, d. h. die „Schlüsselweite“ (SW), des Hexagons ermitteln.

$$SW = \frac{\overline{\lambda_0^2}}{3 \cdot \Delta\lambda_0 \cdot n} \quad (5.1)$$

Mit $\overline{\lambda_0^2}$ als mittlere Wellenlänge der Linien, $\Delta\lambda_0$ als mittleren Linienabstand und n als Brechungsindex von $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

Ein Vergleich der berechneten Schlüsselweiten (Abbildung 5.7) mit den mikroskopisch ermittelten Durchmessern der Kristalle zeigt, gute Übereinstimmung sind. Nur in manchen Kristallen können Abweichungen von Glg 5.1 auftreten, die vermutlich auf die verschiedenen Resonatorkavitäten innerhalb eines Kristalls und deren Wechselwirkungen zurückzuführen sind.

Die Identifikation von Laserlinien gleicher Ordnung wird dadurch erleichtert, dass der Ab-

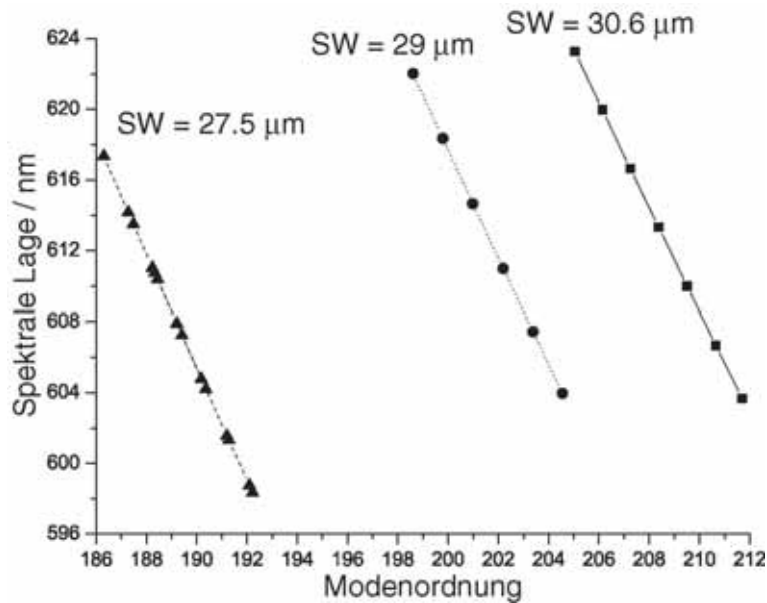


Abb. 5.7.: Spektrale Darstellung der Peaklagen von den drei Kristallen aus Abbildung 5.6 als Funktion der Modenordnung. Deutlich ist der lineare Zusammenhang zwischen der spektralen Lage der Linien und den Modenordnung zu erkennen.

stand für zwei aufeinanderfolgenden Modenordnungen annähernd konstant ist. Dies zeigt sich in den Spektren durch ein lineares Verhalten zwischen den spektralen Linien mit konstantem Abstand und der Modenordnung.

Dieses Verhalten ist besonders leicht auszumachen bei den Kristallen, die begrenzte oder abgetrennte Laseremissionsgebiete zeigen. Erstreckt sich die Emission über große Gebiete, so kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Gebieten, was zu einem Kamm verschiedener Modenordnungen in den Spektren führen kann (Vergleich mit Abb. 5.8). Neben den longitudinalen Grundmoden, können sich in manchen Kristallen auch transversale Moden aufbauen. Diese bilden eine Feinstruktur in den Grundmoden und sind durch ihre unregelmäßige Verteilung schwer zu identifizieren (siehe Abbildung 5.8).

Weitere Erkenntnisse aus den Emissionsspektren von Abbildung 5.8 zeigen, dass die Intensität der Laseremission stark abhängig von der Anregungspolarisation ist.

Die Anregung der Kristalle mit parallel zur Achse polarisiertem Licht führt zu einer hohen Emissionsintensität, während senkrecht zu den Kristallachsen polarisiertes Anregungslicht zu schwächer Laseremission führt. Aufgrund des ausgerichteten Einbaus der DCM-Moleküle (Lasermedium) parallel zur Kristallachse, wäre keine Laseremission bei der Anregung senkrecht der Kristallachse zu erwarten. Das bedeutet, dass auch bei einer isotropen Einbettung der Farbstoffmoleküle ausreichend viele Moleküle auf ein angeregtes Niveau gepumpt werden können, um einen Beitrag zum Laseremission-Prozeß zu leisten. Zwar kann die anisotrope Einbettung der Farbstoffmoleküle zum einen zu einer Verbesserung der Effizienz der Emission und zum anderen zu geringen Beladungskonzentrationen führen. Sie ist aber nicht notwendig für den Laserprozess.

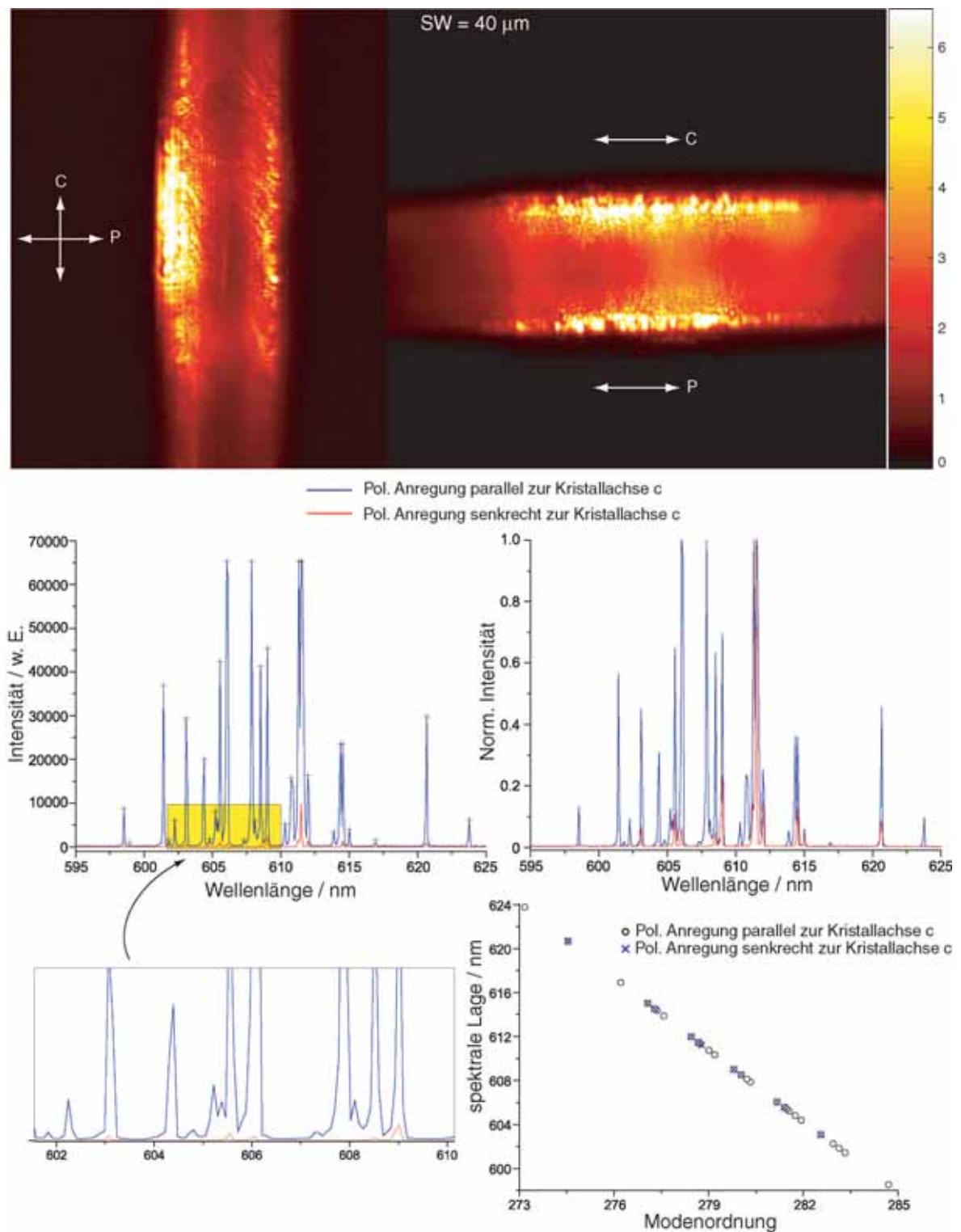


Abb. 5.8.: Laseremissions-Mikroskopbilder eines $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristalls mit einer Schlüsselweite (SW) von 40 μm und dazu gehörigen Intensitätsspektren. Dargestellt sind die Emissionsspektren bei paralleler und senkrechter Polarisation der Anregung relativ zur Kristallachse c. Die Abbildung darunter, zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus einem ausgewählten Spektralbereich (gelb). Für die senkrechte Anregung wurde der Kristall um 90° relativ zu seiner Achse gedreht. Im unteren rechten Diagramm ist die spektrale Lage der einzelnen Moden für beide Anregungspolarisationen dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die unregelmäßige Verteilung der Moden.

Ortsauflösung der Laseremission

Ein wichtiges Merkmal der Laseremission ist die örtliche Kohärenz. Eine Untersuchung der Emission zeigt, dass diese gerichtet erfolgt, örtlich begrenzt ist und aus kleinen, begrenzten Gebieten stammt. Dies bedeutet, dass die Laserstrahlung zu sehr kleinen Spots fokussiert werden kann, welche im Falle von Einzelmoden-Emission beugungsbegrenzt sind. Andererseits wird die Emission von einem kleinen Fleck unvermeidlich divergieren. Lässt sich die Beziehung zwischen der Strahltaile und Divergenzwinkel durch $\theta \approx \lambda/\delta$ verknüpfen, so ist die Emission örtlich kohärent.

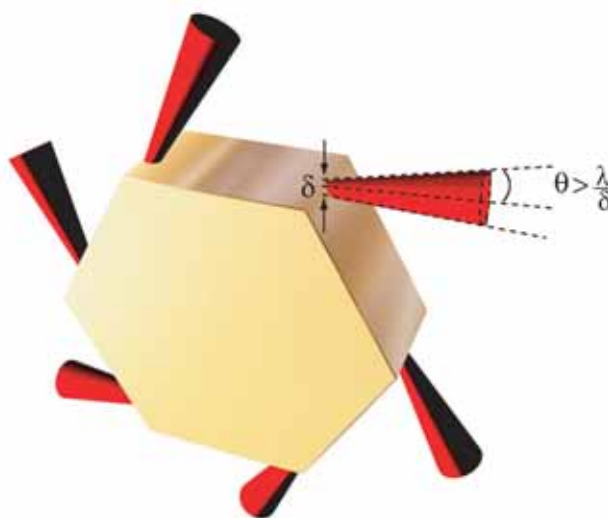


Abb. 5.9.: Modell der Emission von hexagonalen Mikroresonatoren. Die von den kleinen begrenzten Gebieten an der Kristallkante emittierte Strahlung propagiert divergent in Form eines Kegels mit dem Öffnungswinkel $\theta \approx \lambda/\delta$. Im Falle eines $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Mikroresonators, lässt sich ein Divergenzwinkel von 17° abschätzen (für $\lambda = 610 \text{ nm}$ und $\delta \approx 2 \text{ }\mu\text{m}$).

Mit Hilfe der gekühlten CCD-Kamera (SensiCam) und der Imaging-Fähigkeit des Spektrometers, lassen sich die Emissionsgebiet-Dimensionen der spektralen Peaks bestimmen. Beispiele für die orts aufgelöste Laseremission zeigen die Abbildungen 5.10 und 5.12 durchgeführten Messungen an zwei Kristallen der Schlüsselweite $SW = 35 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. $SW = 33 \text{ }\mu\text{m}$. Für beide Kristalle wurden jeweils zwei Messungen durchgeführt. Bei der ersten Messung wurde die kristallographische Achse c parallel zum Spektrometer-Eingangsspalt und Anregungspolarisation gewählt, während in der zweiten Messung diese senkrecht² dazu liegt. Dies ist erforderlich, um die begrenzte, eindimensionale, örtliche Auflösung des Spektrometers zu überwinden.

Wie man aus den Laseremissionsbildern erkennen kann, lassen sich die Emissionsgebiete an den Kristallkanten nur erschwert analysieren. Im Imagingspektrum von Abbildung 5.10

²Kristall um 90° gedreht

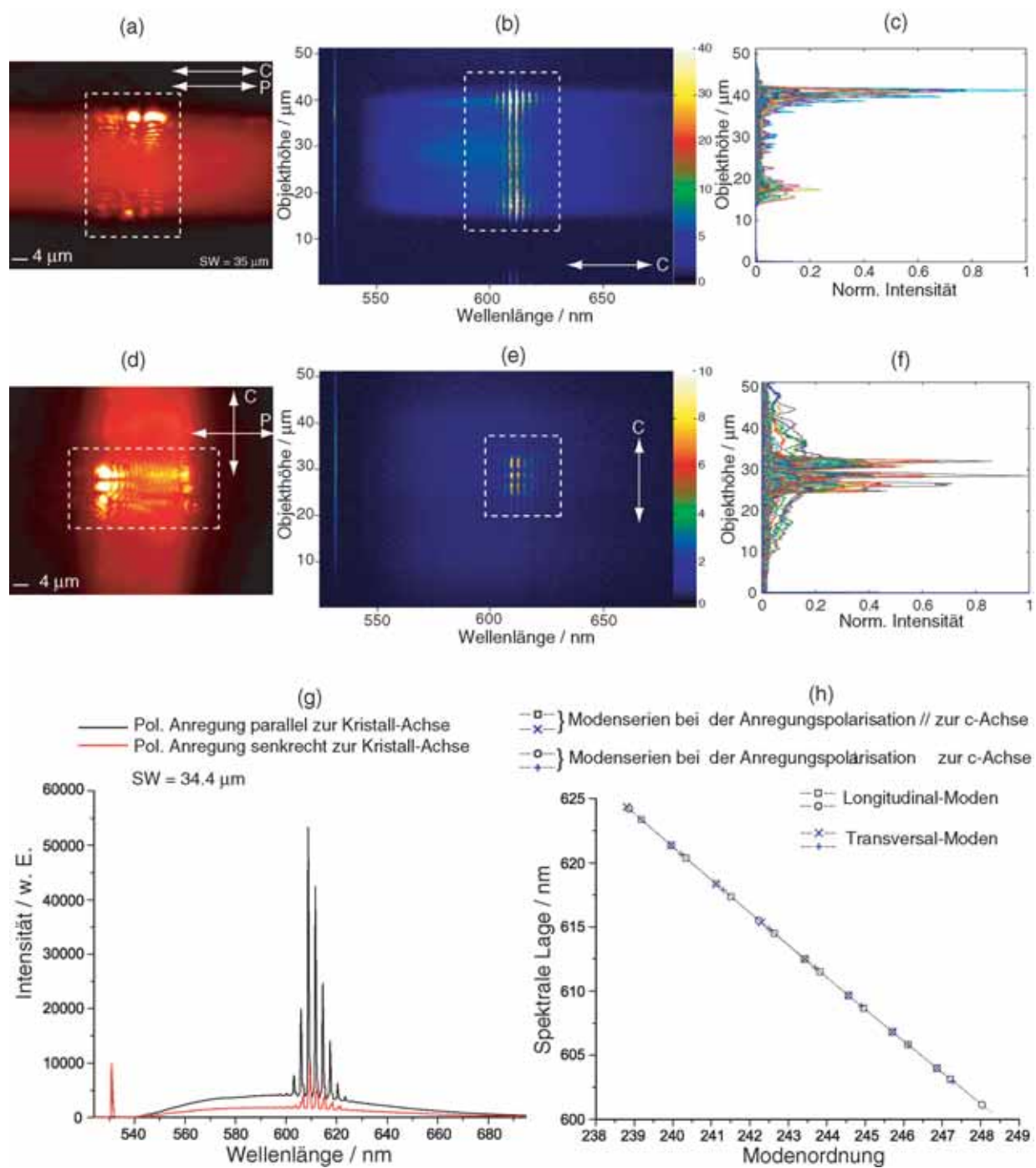


Abb. 5.10.: Ortsaufgelöste Laseremission eines $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristalls ($SW = 35 \mu\text{m}$) : (a) Laseremission-Mikroskopbild und (b, c) Imagingspektrum der Laseremission senkrecht zur kristallographischen Achse. (d) Laseremission-Mikroskopbild und (e, f) Imagingspektrum entlang der Kristallachse. Die Pfeile zeigen die Richtung der Anregungspolarisation (P) relativ zur Kristallachse c an. (g) Spektren der Laseremission bei paralleler bzw. senkrechter Anregungspolarisation relativ zur Kristallachse c. (h) Spektrale Darstellung der Peaklagen als Funktion der Modenordnung für beide Anregungspolarisationen.

(b, c) liegen entlang der Kristallkante deutlich abgetrennte Emissionsgebiete vor. Die Ausdehnung dieser Emissionsbereiche, lässt sich auf ungefähr 2 bis 4 μm abschätzen. In der anderen Dimension senkrecht zur Kristallachse, lassen sich vier abgetrennte Emissionszentren ausmachen.

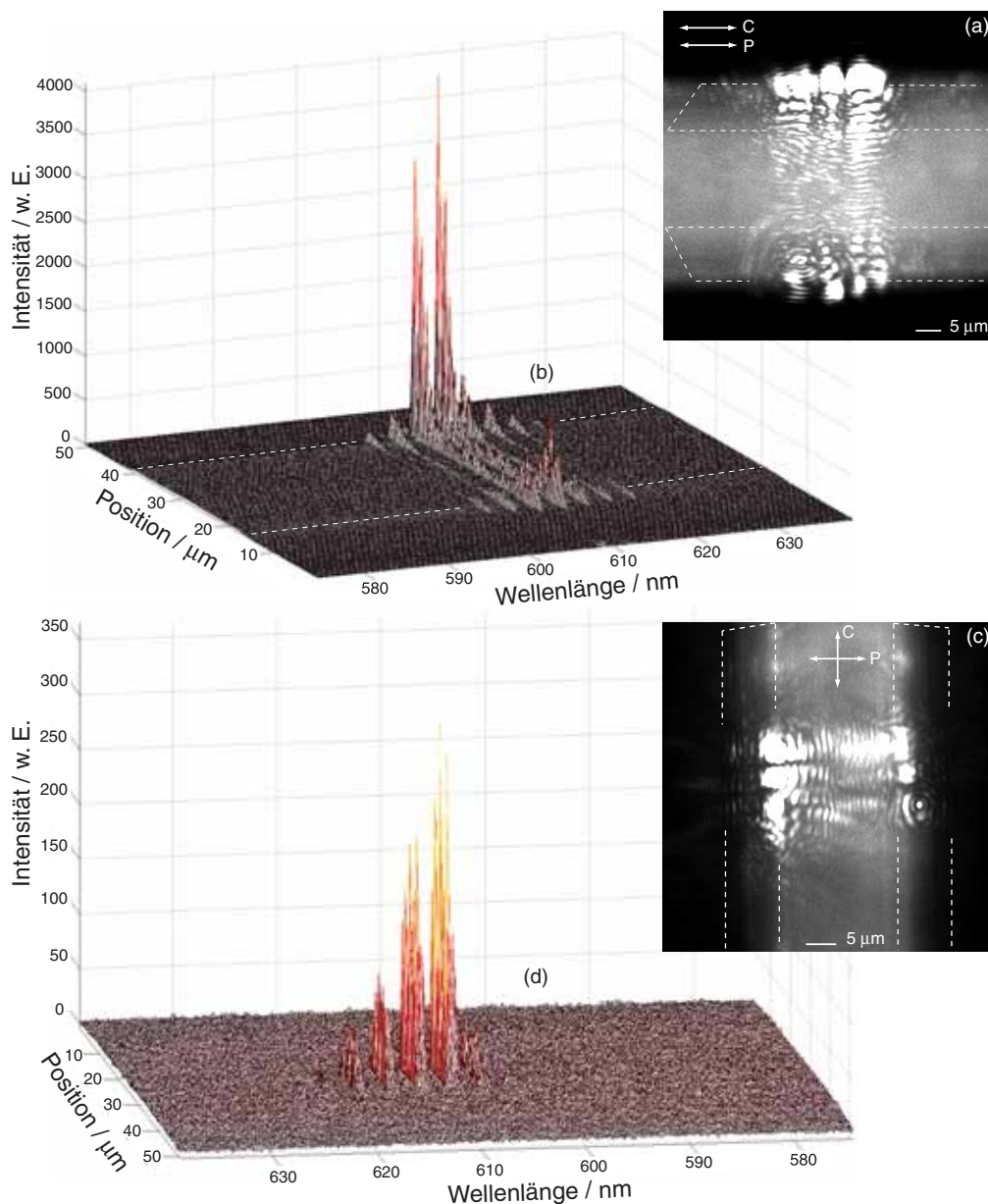


Abb. 5.11.: Vergrößerter Bereich der Laseremission für beide Anregungspolarisationen (a, c). Die zwischen den Kristallkanten hellen, halb kreisförmigen Bereiche deuten auf Interferenzerscheinungen hin. (c, d) Dreidimensionale Darstellung der Laseremission bei paralleler und senkrechter Anregungspolarisation zur c-Achse. Die Markierung (weiß gestrichelte Linien) weist die Grenze der Frontseite des Kristalls auf.

Die Durchlicht-Mikroskopbilder der Laseremission (Abb. 5.11(a,c)) zeigen, dass die Verteilung der Emissionsgebiete nicht nur auf die Kristallkanten eingeschränkt sind, sondern auch dazwischen. Die Interferenzerscheinungen auf den Seitenflächen lassen sich durch die Überlagerung von links und rechts laufender Wellen erklären.

In allen spektroskopisch untersuchten Kristallen ist aufgefallen, dass die Emission nicht gleichmäßig aus den Ecken derselben Seitenfläche austritt. Diese Unsymmetrie der Intensitätsverteilung ist sowohl in den Laseremissionsbildern als auch in den Imagingsspektren beobachtbar. Eine Möglichkeit für die Ursache dieser Unsymmetrie ist, dass das parallel zu den Kristallkanten gerichtete Licht unterschiedlich in die erfassende Apertur des Mikroskopobjektivs gelangt. In der dreidimensionalen Darstellung von Abbildung 5.11 (c) ist deutlich der Intensitätsunterschied zweier Kristallecken, sowie die Anwesenheit von Zwischenemission entlang der Seitenfläche zu sehen. Das Vorhandensein der Emissionsgebiete zwischen den Kristallkanten wurde auch in den Simulationsbildern beobachtet und ist nach dem Strahlenmodell auf die Propagation von Randwellen zurückzuführen.

Die spektrale Darstellung der Laseremission in Abbildung 5.10 (g) zeigt, dass die Emissionsintensität bedeutend höher ist, wenn die Polarisationsrichtung der Anregung parallel zur Kristallachse c liegt. Dies bedeutet, dass die ausgerichteten Moleküle einen hohen Beitrag zur Laseremission leisten. Durch die Anregung senkrecht zur Kristallachse, kann nur ein gewisser Anteil der Farbstoffmoleküle angesprochen werden. Da diese aber genügend zahlreich vorhanden sind, reichen diese dennoch aus, um die nötige Verstärkung für den Laserprozess zu gewährleisten.

Eine Analyse der Spektrallinien zeigt Abbildung 5.10 (h). Beide polarisationsabhängigen Spektren zeigen ein lineares Verhalten zur Modenordnung und besitzen den gleichen spektralen Linienabstand von 2.8 nm. Bei beiden Anregungspolarisationen lassen sich jeweils zwei Modenserien in Abständen von 3.8 nm bzw. 1.8 nm identifizieren. Die Modenserien im Abstand von 1 nm deuten auf das Anschwingen der longitudinalen Grundmoden hin, während die zweite Modenserie mit Abständen kleiner als 1 nm auf das Anschwingen transversaler Moden hindeutet. Aus den Modenserien wurde eine Schlüsselweite von 34.4 μm berechnet, die vergleichbar mit der mikroskopisch ermittelten Schlüsselweite von 35 μm ist.

Analoge Messungen an einem zweiten Kristall (Abb. 5.12 und 5.13) mit einer Schlüsselweite von 33 μm , zeigen ähnliche Ergebnisse wie beim vorherigen Kristall. Hier sind zwei abgetrennte Emissionsgebiete auszumachen, deren Ausdehnungen anhand von den Imagingsspektren ermittelt werden können. Auch dort lässt sich eine Abhängigkeit der Laseremissionsspektren von der Anregungspolarisation feststellen. Diese Unterschiede zeigen sich sowohl in den Laseremissionsspektren als auch in den Imagingsspektren. Aus Abbildung 5.12 (e), bestimmt sich die Schlüsselweite des Kristalls zu 32.5 μm . Bei dieser Kristallgröße ist die Modendichte ähnlich zum vorherigen Kristall. Wie weiter unten diskutiert wird, besteht ein enger Zusammenhang zwischen Modendichte und Resonatorgröße. Bei Kristallgrößen über 50 μm , steigt die Modendichte stark an, so dass die Einzellinien kaum noch im Spektrometer aufgelöst werden können.

In weiteren Untersuchungen wurde die Emission von verschiedenen Bereichen derselben Kristalle untersucht. Abbildung 5.14 zeigt ein Beispiel von einem Kristall, bei dem die

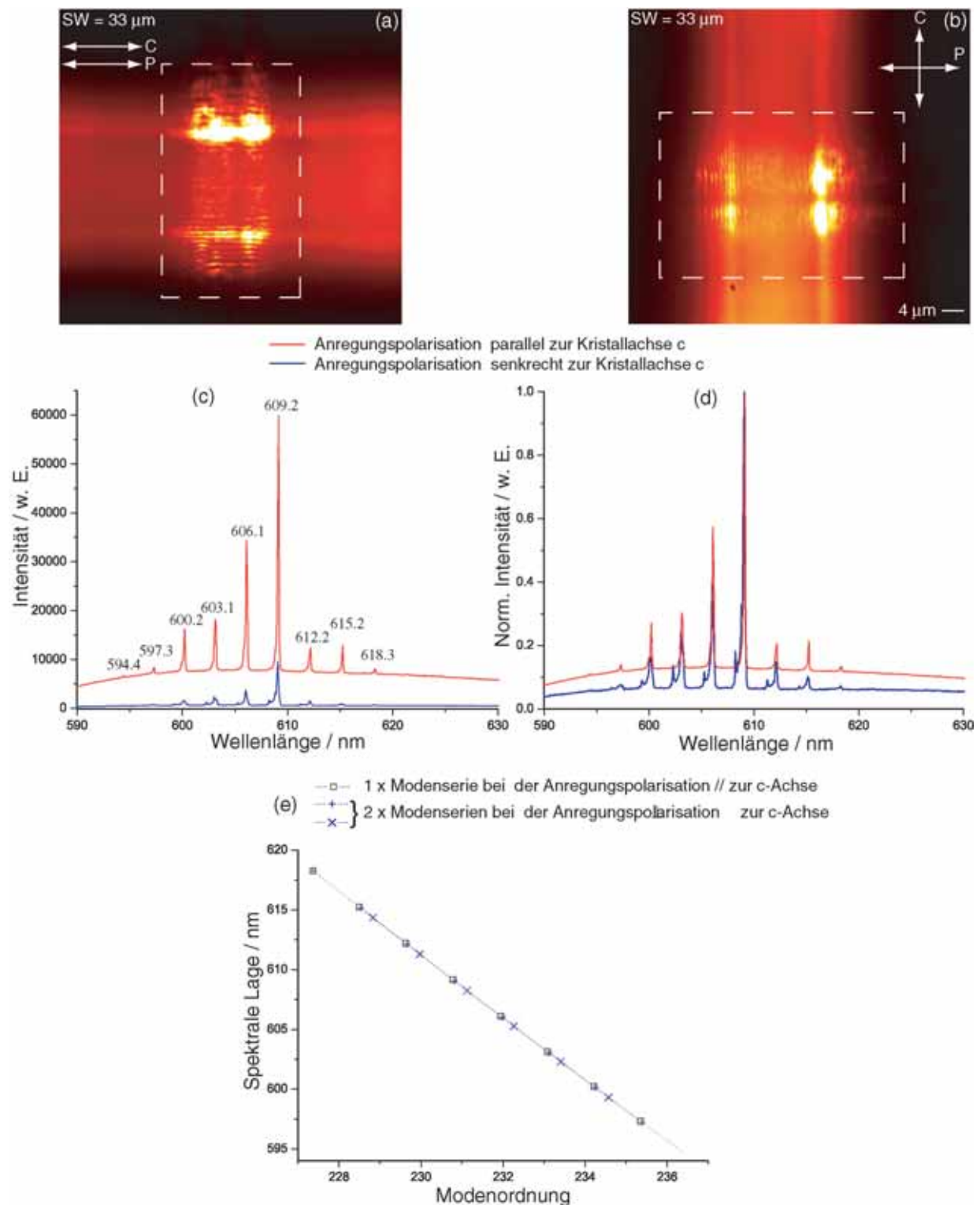


Abb. 5.12.: Laseremissions-Mikroskopbilder (a, b) und dazugehörige Spektren (c, d) bei paralleler bzw. senkrechter Anregungspolarisation zur Kristallachse c. (e) Spektrale Darstellung der Peaklagen als Funktion der Modenordnung für beide Anregungspolarisationen.

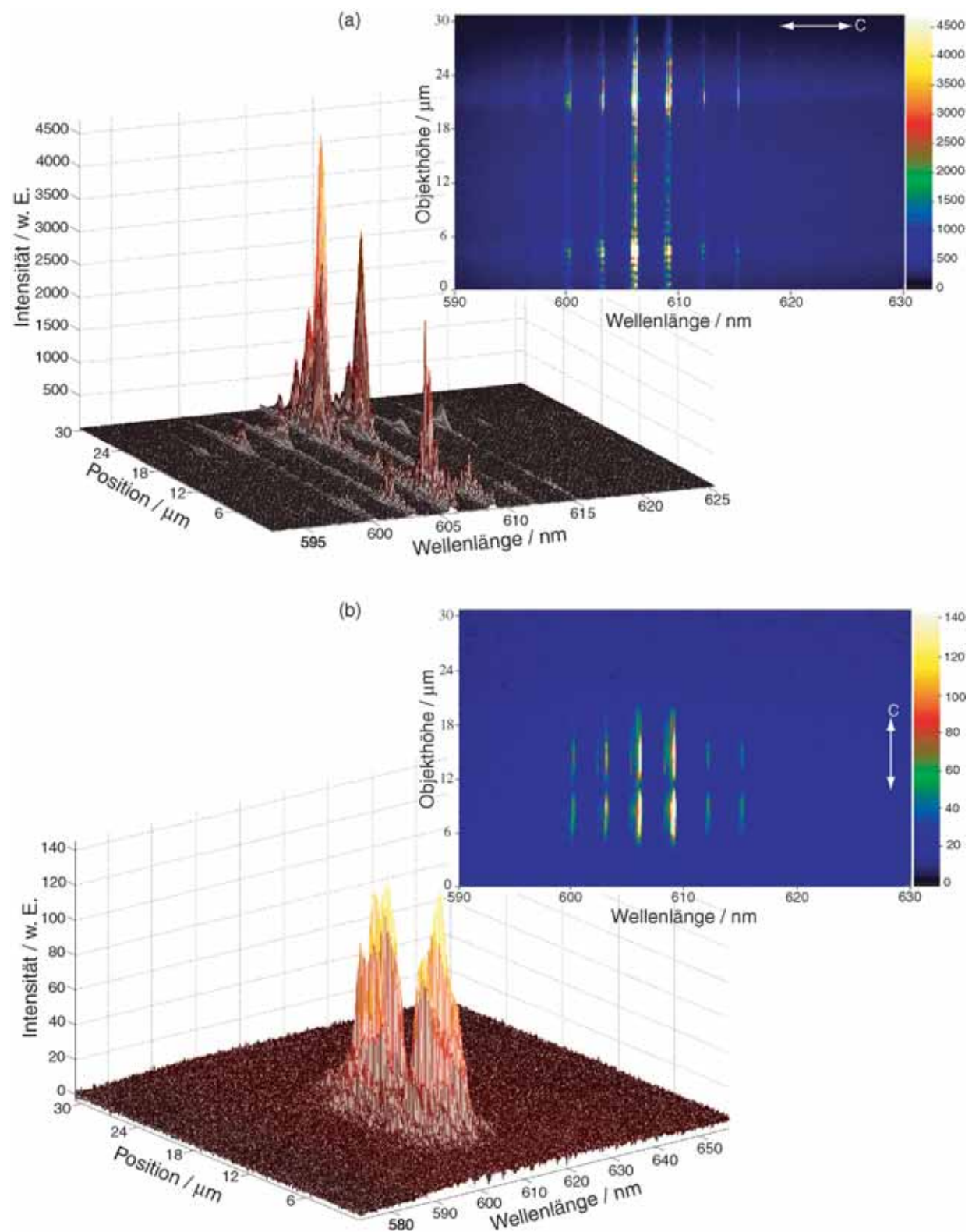


Abb. 5.13.: Ortsaufgelöste Emissionsspektren senkrecht (a) und entlang (b) der kristallographischen Achse.

Emission an verschiedenen Bereichen aufgenommen wurde. Die verschiedenen ausgewählten Kristallpositionen auf dem Probenstück konnten wiederholt angefahren werden, um das jeweils charakteristische Spektrum mehrmals zu messen. Die Spektren zeigen dieselbe Modendichte und unterscheiden sich nur in ihren Intensitäten. Dieses Resultat wurde nur bei der Klasse von Kristallen beobachtet, deren gesamte Fläche Laseremission zeigt. Dieser Befund ist eine Konsequenz der homogenen Farbstoffkonzentration und Uniformität des Resonators entlang der Kristallachse.

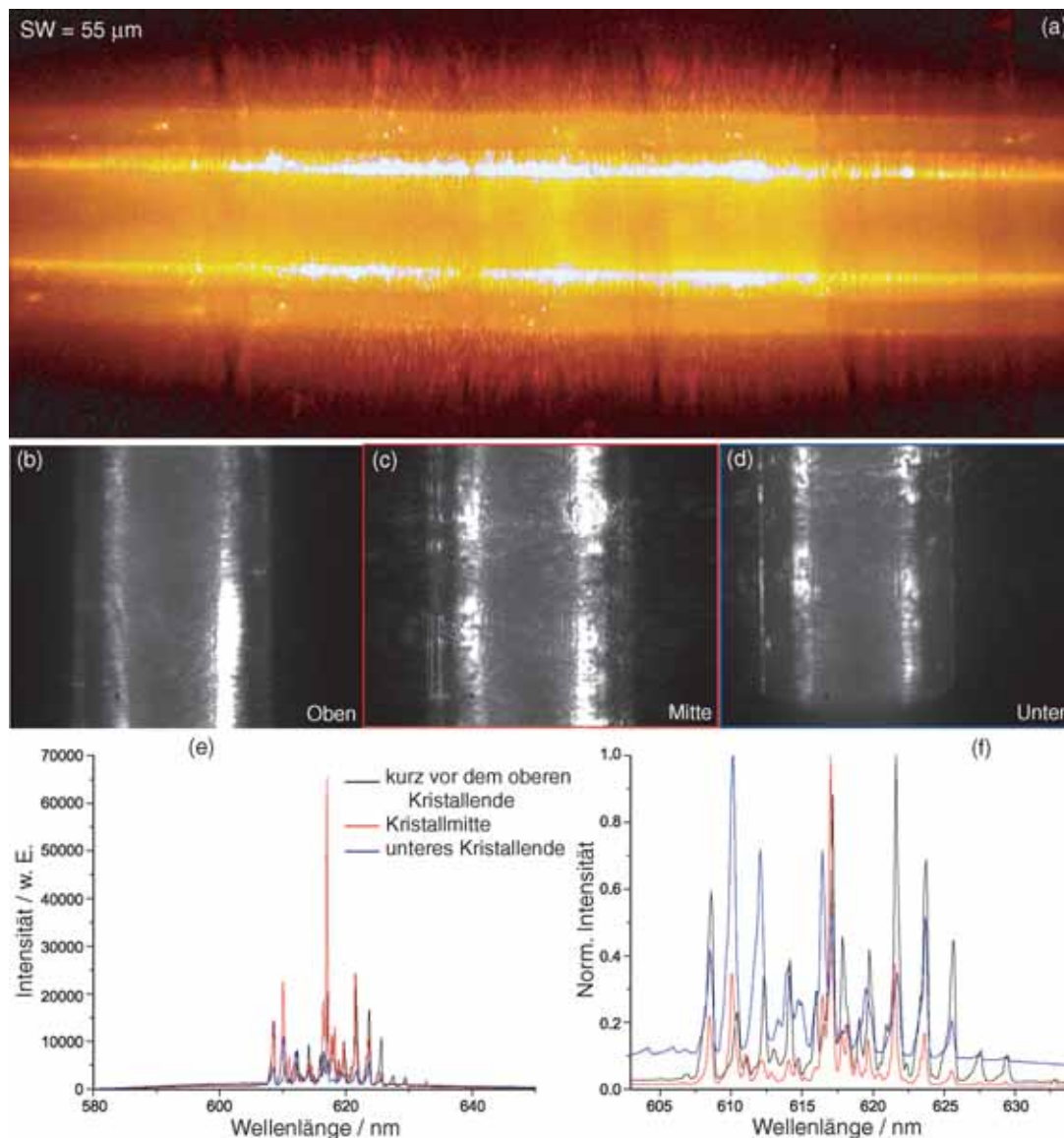


Abb. 5.14.: Laseremissionsspektren von verschiedenen Bereichen eines $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Mikrokristalls der Schlüsselweite von 55 μm . In diesem perfekten, homogen beladenen Kristall, tritt Laseremission im gesamten Kristallbereich auf (a). Alle drei ausgewählten Kristallbereiche (b,c,d) zeigen ähnliche Spektren.

Temperaturabhängige Messungen

Für die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Emission wurden die Glasträger-Substrate mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet (60-70 nm) und mittels eines Peltier-elements geheizt. Die Kristalle wurden mit einer Anfangstemperatur von 22 °C in Schritten von 1 °C bis maximal auf 240 °C vermessen. Das Erhitzen der Kristalle erfolgt verschlossen mit einer auf dem Glasträger platzierten Plexiglas-Kammer (Abb. 5.15). Die Heizrate zwischen den einzelnen Temperaturen betrug 10 °C / Minute. Zur Gleichgewichtseinstellung wurde jeweils eine Wartezeit von 15 Minuten zwischen den einzelnen Messungen eingehalten. Um eine zusätzliche Aufheizung der Kristalle zu vermeiden, wurden die Versuche bei geringen Pumpleistungen ($\approx 3.5 \text{ MW / cm}^2$) durchgeführt.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen sind am Beispiel von drei Kristal-

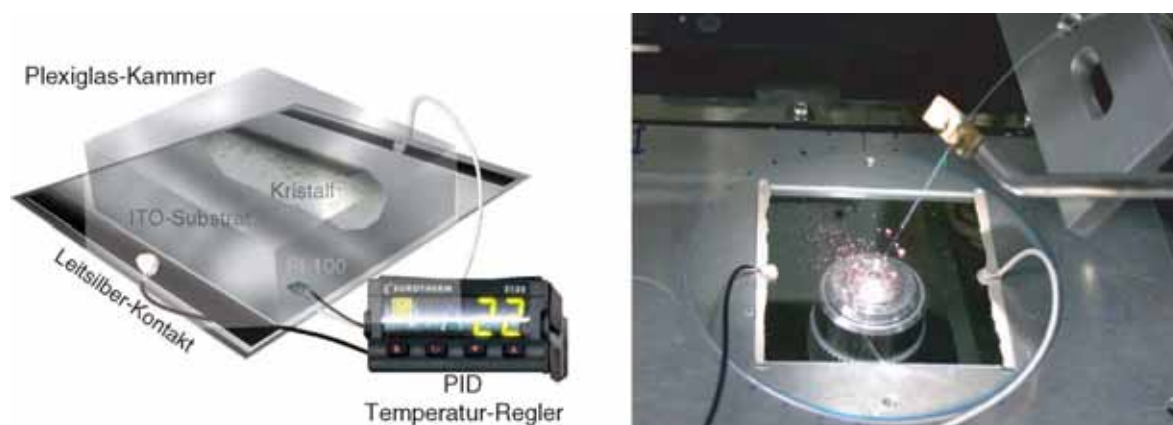


Abb. 5.15.: Bild des Glasträger-Substrats mit Temperaturregelung. Der zwischen den zwei Elektroden fließenden Strom bzw. die gewünschte Temperatur lässt sich mittel eines PID-Regler (Eurotherm 2132) kontrollieren.

len verschiedener Schlüsselweiten in Abbildung 5.16 bis 5.18 dokumentiert. In allen drei Kristallen verursacht die Temperaturerhöhung eine Rotverschiebung des gesamten Emissionsspektrums. Das Erhitzen von Kristall Nr. 1 führt zu einer Zunahme der Laseremission und zwar bei einer Heiztemperatur von 40 °C. Im Falle von Kristall Nr. 2 und Nr. 3 zeigt sich eine Sättigung der Laseremission ab einer Temperatur von 70 °C. Diese Zunahme der Emission ist wahrscheinlich auf Diffusionsprozesse der DCM-Moleküle innerhalb der AlPO_4 -5-Kanäle zurückzuführen. Dieser Temperatureffekt wurde nicht nur bei den Kristallen mit kanalkompatiblen Farbstoff-Abmessungen beobachtet, sondern auch bei großen Chromophoren, die nicht in das AlPO_4 -5-Kanalsystem passen. Unter dem Temperatureinfluss, kann sich das mikroskopische viskoelastische Verhalten der Wirtsmatrize bzw. die Form der Farbstoffmoleküle ändern. Die Situation innerhalb der Kanäle ist vergleichbar mit einem Durchflusssystem, welches einerseits eine lokale Akkumulation von der durch die Anregungsenergie deponierten Wärme verhindert, und andererseits den schnellen Zerfall der Farbstoffmoleküle unter Lichteinwirkung verlangsamt. Desweiteren wie weiter unten gezeigt wird, führt eine Temperaturerhöhung zu deutlich verkürzten Erholungszeiten. Die-

ses Durchfluß-Konzept ist ähnlich wie das der Flüssigkeitsfarbstofflaser, mit der Ausnahme, dass in den hiesigen Kanälen nur ein kleines begrenztes Volumen an untereinander austauschbaren Farbstoffmoleküle vorhanden ist.

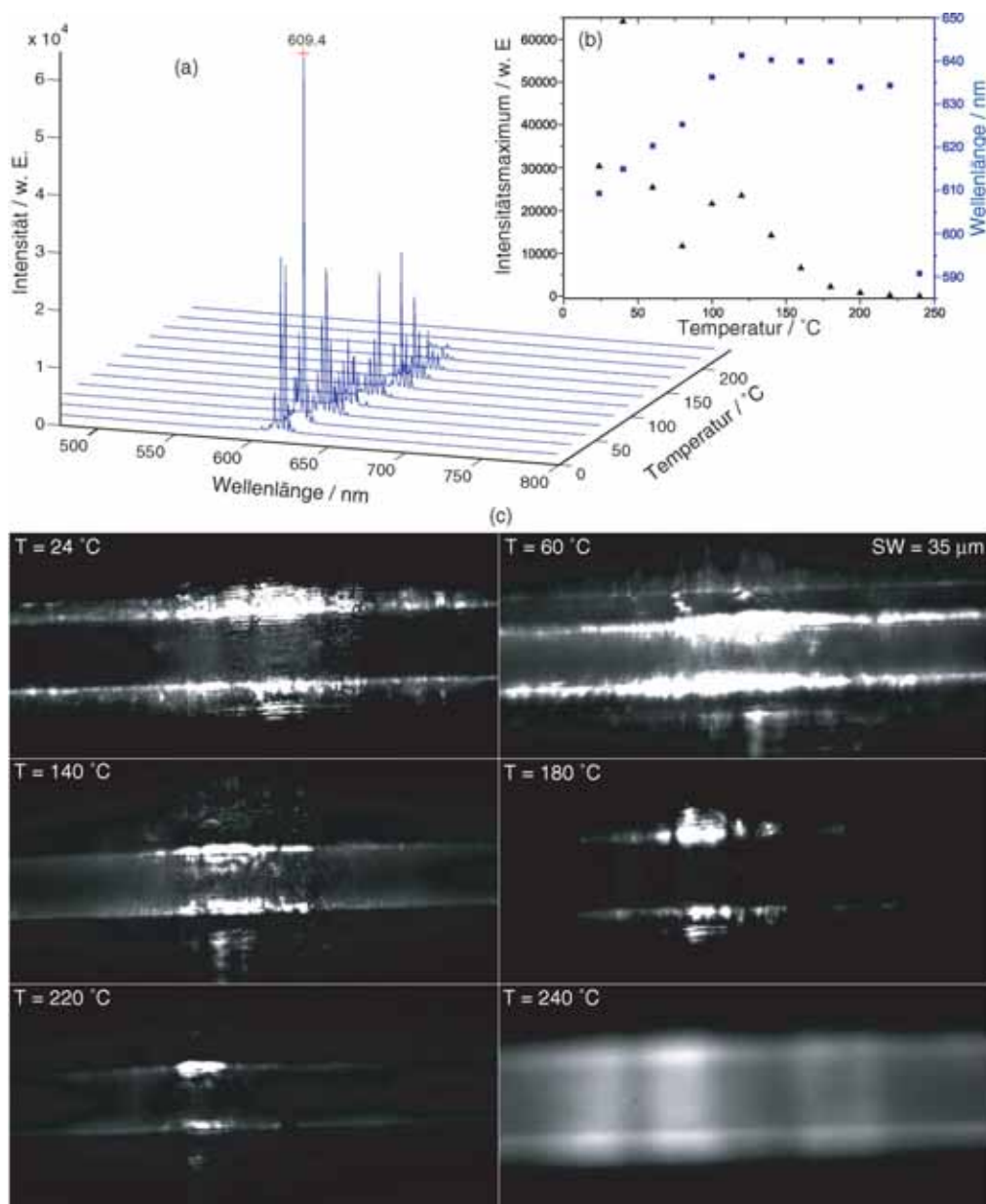


Abb. 5.16.: (a) Entwicklung der Laseremission eines $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ - Einzelkristalls (Kristall Nr. 1) als Funktion der Temperatur. (b) Dargestellt ist die Änderung des Intensitätsmaximums des Emissionspeaks bei 609.4 nm als Funktion der Temperatur und Wellenlänge. Zwischen den Heiztemperaturen von 24 °C und 140 °C verschiebt sich der Peak um 25 nm. (c) Durchlicht-Mikroskopbilder der Laseremission bei verschiedenen Temperaturen. Bei 240 °C erhält man nur noch Fluoreszenz.

Neben der beobachteten Rotverschiebung der Emission, wurde auch eine Zunahme der Modendichte festgestellt. Diese ist in den Abbildungen 5.17(b) und 5.18 (c) verdeutlicht. In allen geheizten Kristallen wurde selbst nach mehrtägigen Untersuchungen keine thermische Zerstörung der Emission festgestellt. Erst bei Temperaturen über 200 °C wurde eine irreparable Zerstörung der Farbstoffe beobachtet. Heiztemperaturen über 200 °C können zu einer Dissoziation der Farbstoffmoleküle führen, die sich auf die Länge der chromophoren Gruppen und somit auf die Emission auswirkt.

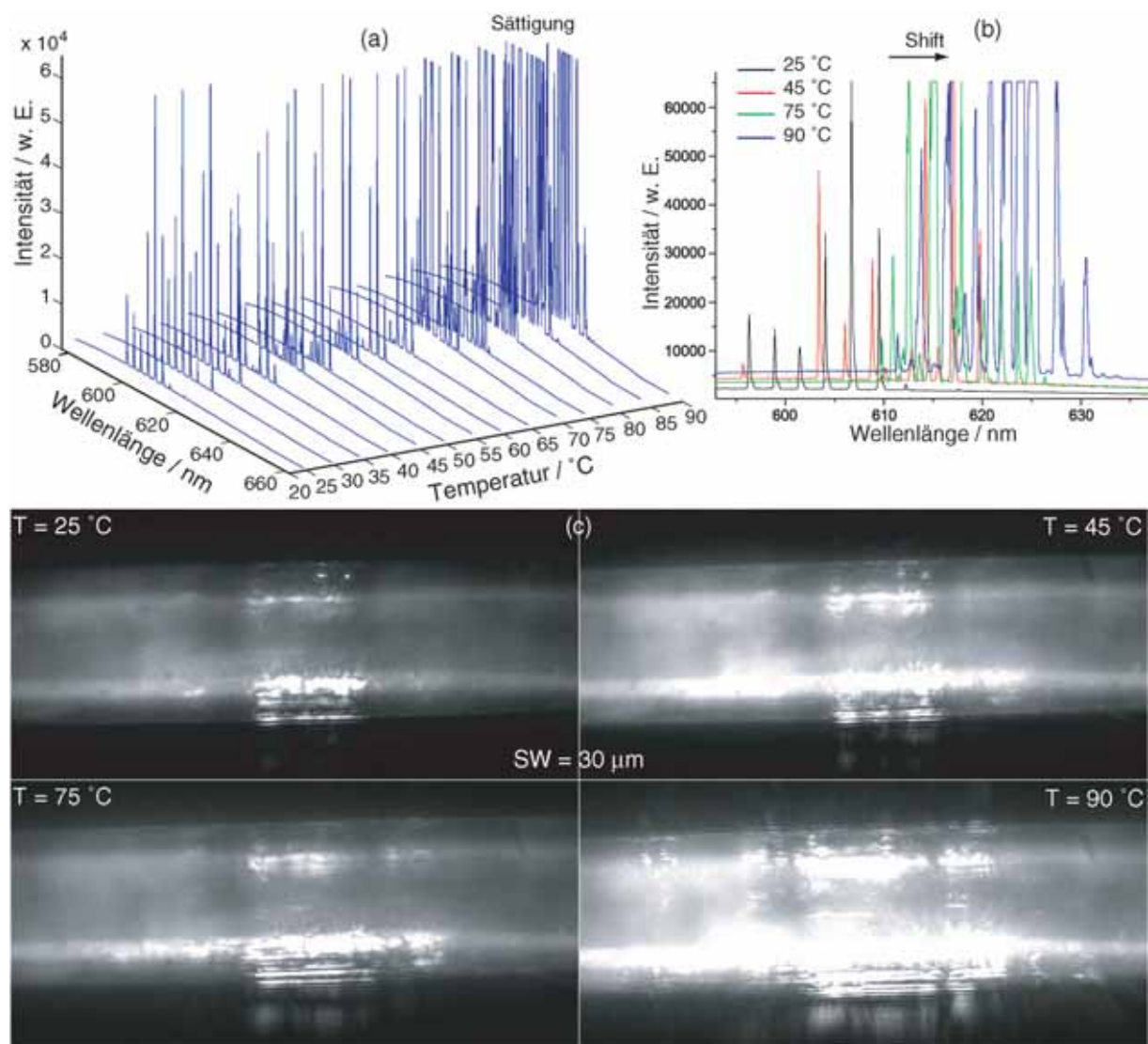


Abb. 5.17.: (a) Spektrale Entwicklung der Laseremission eines $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ - Einzelkristalls (Kristall Nr. 2) als Funktion der Temperatur. Ab 75 °C tritt eine Sättigung der Emission auf. (b) Vergleich der Emissionsspektren bei den Heiztemperaturen 25 °C, 45 °C, 75 °C und 90 °C und dazugehörigen Durchlicht-Emissionsbilder (c). Deutlich zu erkennen ist die Rot-Verschiebung der Spektren gefolgt von einer Zunahme der Modendichte bei steigender Temperatur.

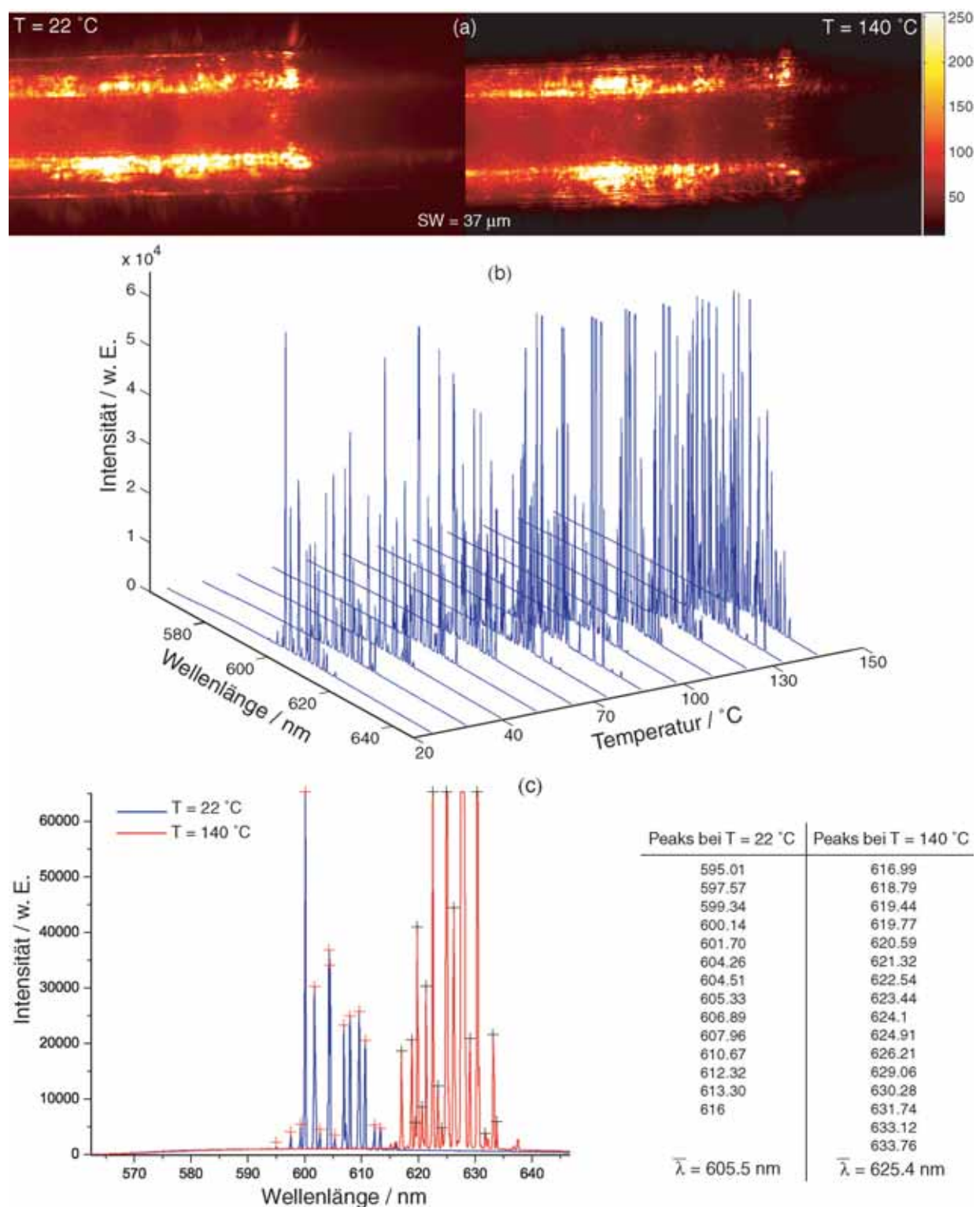


Abb. 5.18.: Entwicklung der Laseremission eines $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ - Einzelkristalls (Kristall Nr. 3) als Funktion der Temperatur. (a) Mikroskopische-Bilder der Laseremission bei der Temperatur $T = 22\text{ °C}$ und $T = 140\text{ °C}$. Dreidimensionale Darstellung der Laseremission. (c) Vergleich der Spektren bei $T = 22\text{ °C}$ und $T = 140\text{ °C}$.

Bestimmung der Laserschwelle

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Laseremission ist das Vorhandensein einer Pumpschwelle, ab der die spektralen Spitzen detektiert werden können. Zur Ermittlung der Laserschwelle wurde das Intensitätsmaximum bestimmter spektraler Spitzen in Abhängigkeit der Pumpleistung aufgetragen. Aus dem Schnitt der Asymptote von den angefitteten Daten mit der x-Achse lässt sich die Laserschwelle bestimmen (siehe Diagramm (d) der Abb. 5.19). Oberhalb der Laserschwelle treibt die einsetzende Verstärkung die angeregten Farbstoffmoleküle vermehrt zur Emission von Photonen an und weist deshalb eine höhere Steigung auf, als unterhalb der Schwelle, wo Fluoreszenzprozesse dominieren.

Um mit einem Kristall längere Zeit arbeiten und reproduzierbares Schwellenverhalten erhalten zu können, darf die Pumpimpulsanzahl nicht groß sein. Für die Aufnahme der Laseremissionsspektren wurde die Integrationszeit des Spektrometers entsprechend der Stärke der Emission gewählt und war in der Regel zwischen 25 und 50 ms. Für den verwendeten Anregungslaser, der eine Wiederholfrequenz von 70 Hz besaß, bedeutet das ein Integrationsintervall über 2 bis 4 Pulse. Dies sorgte dafür, dass bei der Ermittlung der Pumpleistungen keine Verfälschungen auftreten können, die durch eventuell zeitliche Intensitätsfluktuationen der Anregung erzeugt werden können.

In Abbildung 5.19 (d) wurde für die ausgewählte Lasermode bei 613 nm eine Schwelle von etwa 2.4 MW/cm^2 bestimmt. Ein Ähnliches Schwellenverhalten ergab die Messung an drei verschiedenen Lasermodes des Kristalls von Abb. 5.20. Einen Einfluß der Kristallgröße auf die Schwelle konnte durch die Messungen nicht belegt werden. Dies ist aber grundsätzlich nicht auszuschließen, denn in den hier durchgeführten Messungen wurden lediglich grosse Kristalle mit einer Schlüsselweite zwischen 25 und $60 \mu\text{m}$ verwendet. Es konnte nämlich

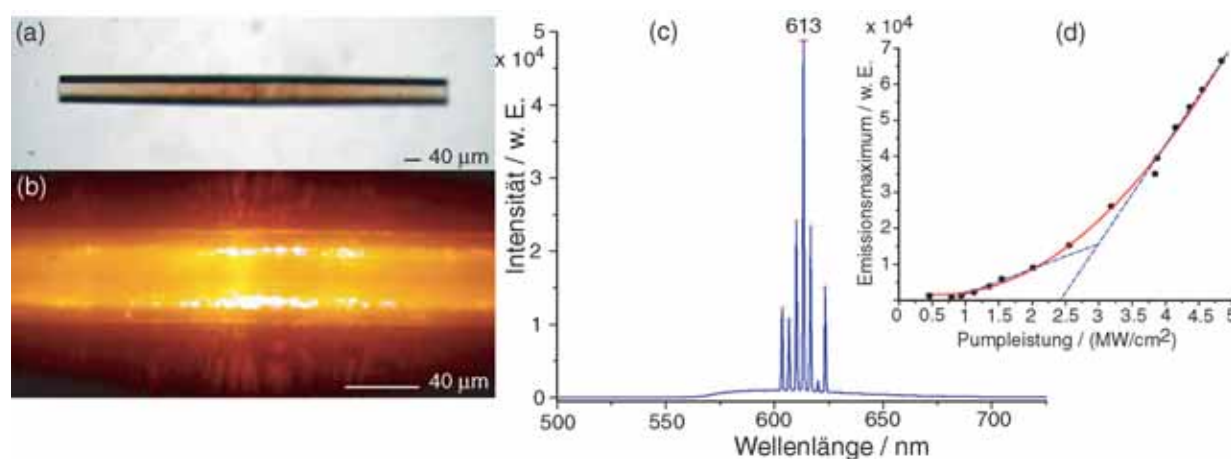


Abb. 5.19.: (a) Durchlicht-Mikroskopbild eines $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristalls mit $40 \mu\text{m}$ Schlüsselweite. (b) Mikroskopbild der Laseremission. (c) Spektrum der Laseremission bei einer Pumpleistung von 4.1 MW/cm^2 . (d) Intensitätsmaximum (der Peak bei $\lambda = 613 \text{ nm}$) in Abhängigkeit von der Leistungsichte der Anregungsenergie. Die Laserschwelle der Mode bei 613 nm beträgt ca. 2.4 MW/cm^2 .

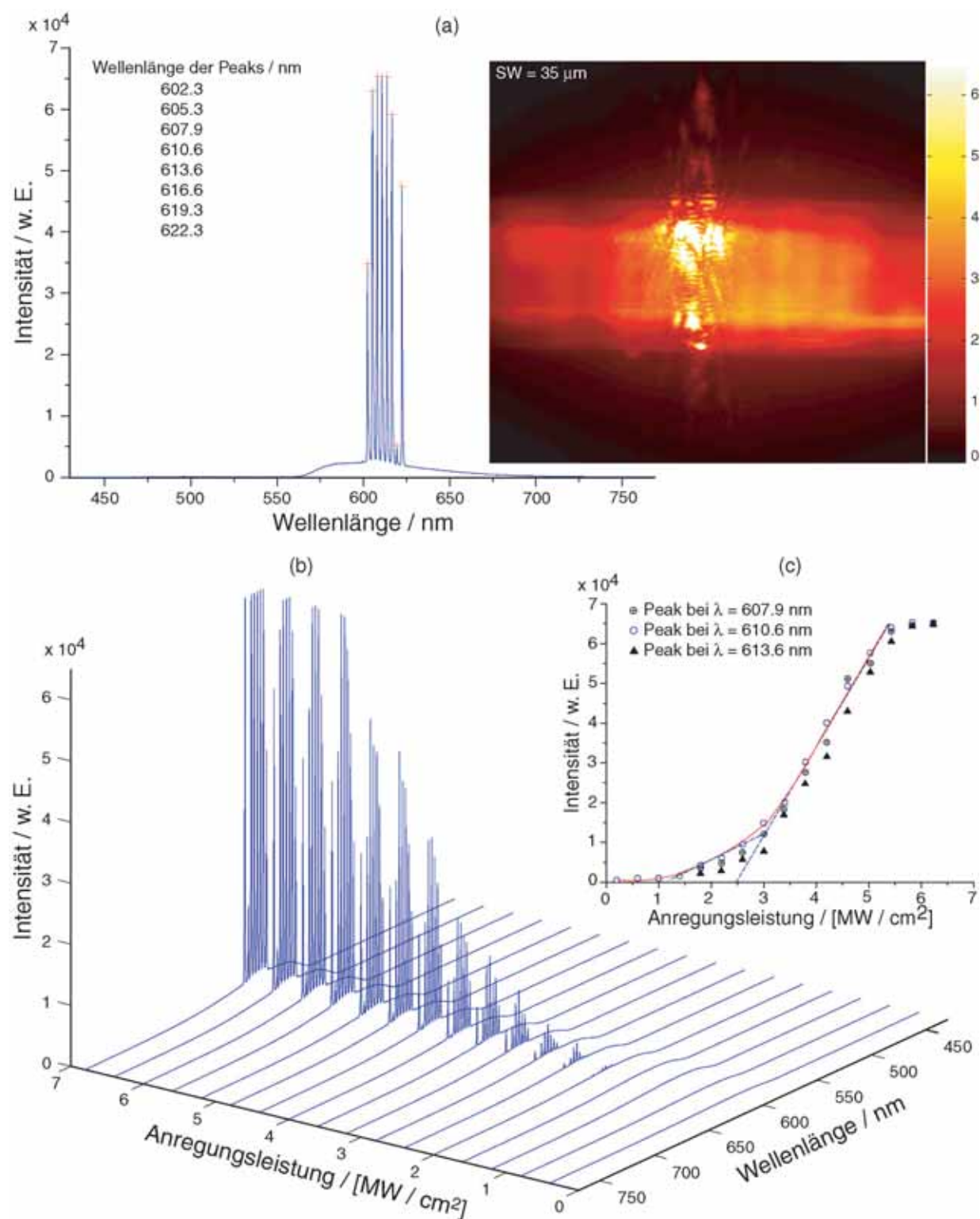


Abb. 5.20.: Bestimmung der Laserschwelle von einem $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristall der Schlüsselweite 35 μm . (a) Laseremissionsspektrum und dazugehöriges Emission-Mikroskopbild. Angegeben ist die spektrale Position der einzelnen Laserpeaks. (b) Dreidimensionale Darstellung der Laseremission für verschiedene Anregungsleistungen. Unterhalb von 2 MW/cm^2 , erscheint nur noch Fluoreszenz. (c) Schwellenverhalten von drei verschiedenen Lasermoden desselben Mikrokristalls.

keine Laseremission bei Schlüsselweiten kleiner als $20\text{ }\mu\text{m}$ festgestellt werden. Der Zusammenhang zwischen Kristalldimension und Schwelle lässt sich durch einen Vergleich mit den SAPO-5/RhBE 50-Kristallen ($\text{SW} = 6\text{ }\mu\text{m}$) feststellen, wo bereits bei Anregungsintensitäten von 0.75 MW/cm^2 Laserlinien beobachtet wurden. Bei klein werdenden Mikroresonatoren deren Abmessungen nah der Wellenlänge liegen, nimmt der Modenabstand zu, so daß nur noch Einmodenlaseremission beobachtet werden kann. In diesem Fall, erwartet man eine Abnahme der Pumpschwelle, die im Idealfall verschwinden kann. Zur Klärung der Abhängigkeit der Schwelle von den Kristalldimensionen sind jedoch weitere Verbesserungen in der Nanokomposit-Herstellung bezüglich der Kristallmorphologie, Größe ($< 1\text{ }\mu\text{m}$) und Qualität erforderlich.

Ein weiteres Ergebnis lieferte die Untersuchung der Laserschwelle in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur. In Abbildung 5.21 wurden die Intensitätsmaxima der spektrallinie bei 600.14 nm (Kristall Nr. 3) in Abhängigkeit von der Pumpdichte und Temperatur gemessen. Deutlich ist die Abnahme der Laserschwelle mit steigender Temperatur zu erkennen.

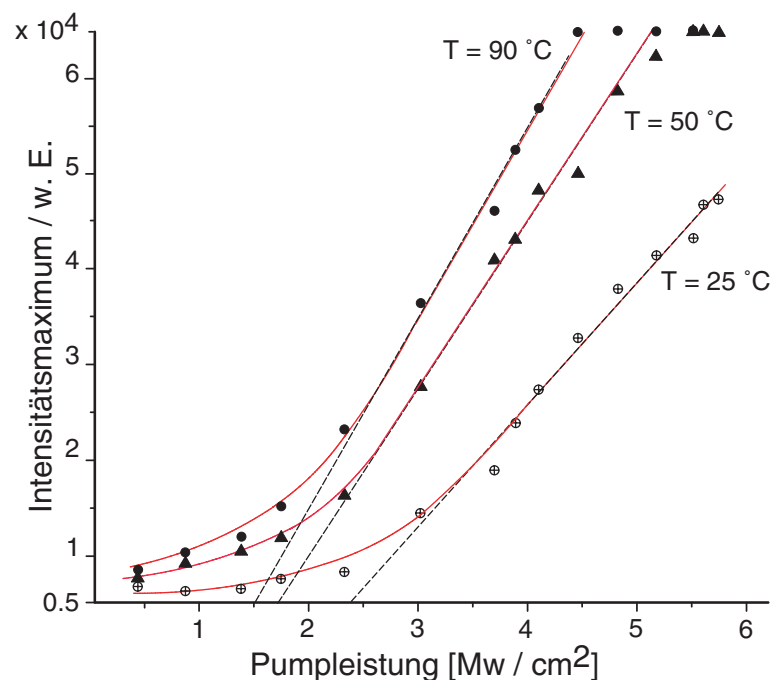


Abb. 5.21.: Temperaturabhängigkeit der Laserschwelle: Dargestellt sind die Intensitätsmaxima der Laserpeak bei 600.14 nm (Kristall Nr. 3) als Funktion der Pumpleistung und Temperatur. Deutlich ist die Abnahme der Emissionsschwelle bei steigender Temperatur.

Zeitliche Entwicklung der Laseremission

Für die zeitliche Verfolgung der Laseremission wurden die Kristalle bei längeren Belichtungszeiten dem Anregungslaser ausgesetzt und gleichzeitig das emittierte Emissionssignal in regelmäßigen Zeitintervallen aufgezeichnet. Unmittelbar danach wurde eine zweite Meßreihe mit kurzen Belichtungszeiten (25 ms) und Zwischen-Belichtungspausen zur Messung der Emissionserholung gestartet.

In Abbildung 5.22 sind Mikroskopbilder und Spektren der Laseremission zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Meßserien bei Raumtemperatur gezeigt. Wie aus den Spektren der ersten Meßreihe (c) dokumentiert ist, fällt die Laseraktivität durch Photobleichen schon nach den ersten 10 Sekunden stark ab, so daß nach ca. 50 s Bestrahlungsdauer nur noch Fluoreszenz zu sehen ist. Die Emissionsdegradation läßt sich auch anhand der zeitlichen Bilder-Auszüge (a) verdeutlichen. Nach einer Bestrahlungszeit von 100 Sekunden, zeigt die zweite Meßreihe, (12 Spektren je 25 ms Belichtungszeit in einem Zeitzyklus von 1000 s) eine Erholung der Laseremission. Aus den Spektren der beiden Meßreihen lassen sich die zeitlichen Entwicklungen der Degradation und Erholung der Laseremission ableiten, die in den Digrammen (d) und (e) dargestellt sind. Deutlich ist die Regeneration der Laseremission nach den Belichtungspausen von ca. 17 Minuten zu erkennen. Parallel zu den Spektren zeigen ebenfalls die zugehörigen Laseremissionsbilder (b), eine Ausheilung mit steigender Belichtungspausen der Emission. Diese Erholung der Laseremission wurde bisher nur bei den $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristallen beobachtet und ist wahrscheinlich auf mögliche Diffusionsprozesse der Farbstoffmoleküle in den $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kanälen zurückzuführen. Auf die Interpretation und Analyse der Emissionsregenerierung wird im Kapitel 6 eingegangen.

Analog zu den Messungen der Laseremissionserholung bei Raumtemperatur, wurde der Temperatur-Einfluß auf die Regenerationszeit untersucht. In Abbildung 5.23 wurde ein Kristall der Schlüsselweite 37 μm bei Raumtemperatur der Pumpstrahlung ausgesetzt bis nur noch Fluoreszenz zu sehen war. Kurz danach (nach 250 s) wurde der Kristall auf eine Temperatur von 140 °C aufgeheizt und eine Erholungsmeßreihe von 20 Spektren mit je 25 ms Belichtungszeit im Abstand von 100 s gestartet. Auch hier zeigen die Meßreihen (c) und Laseremissionsbilder (a) ein schnelles Zerfall der Laseremission. Die Erholung bei $T = 140\text{ °C}$ ist im Vergleich zu $T = 22\text{ °C}$ schneller. Eine Erhitzung des Kristalls führt zu einer drastischen Verkürzung der Erholungszeit. Das schnelle Erholen der Laseremission läßt sich mit der unter dem Temperatureinfluß verursachten Diffusion der Farbstoffmoleküle erklären. Durch Erhitzen der Kristalle sind einerseits die DCM-Moleküle kürzer der Pumpstrahlung ausgesetzt und andererseits werden bei der Diffusion ständig neue, frische Moleküle, ins Anregungsvolumen zugeführt.

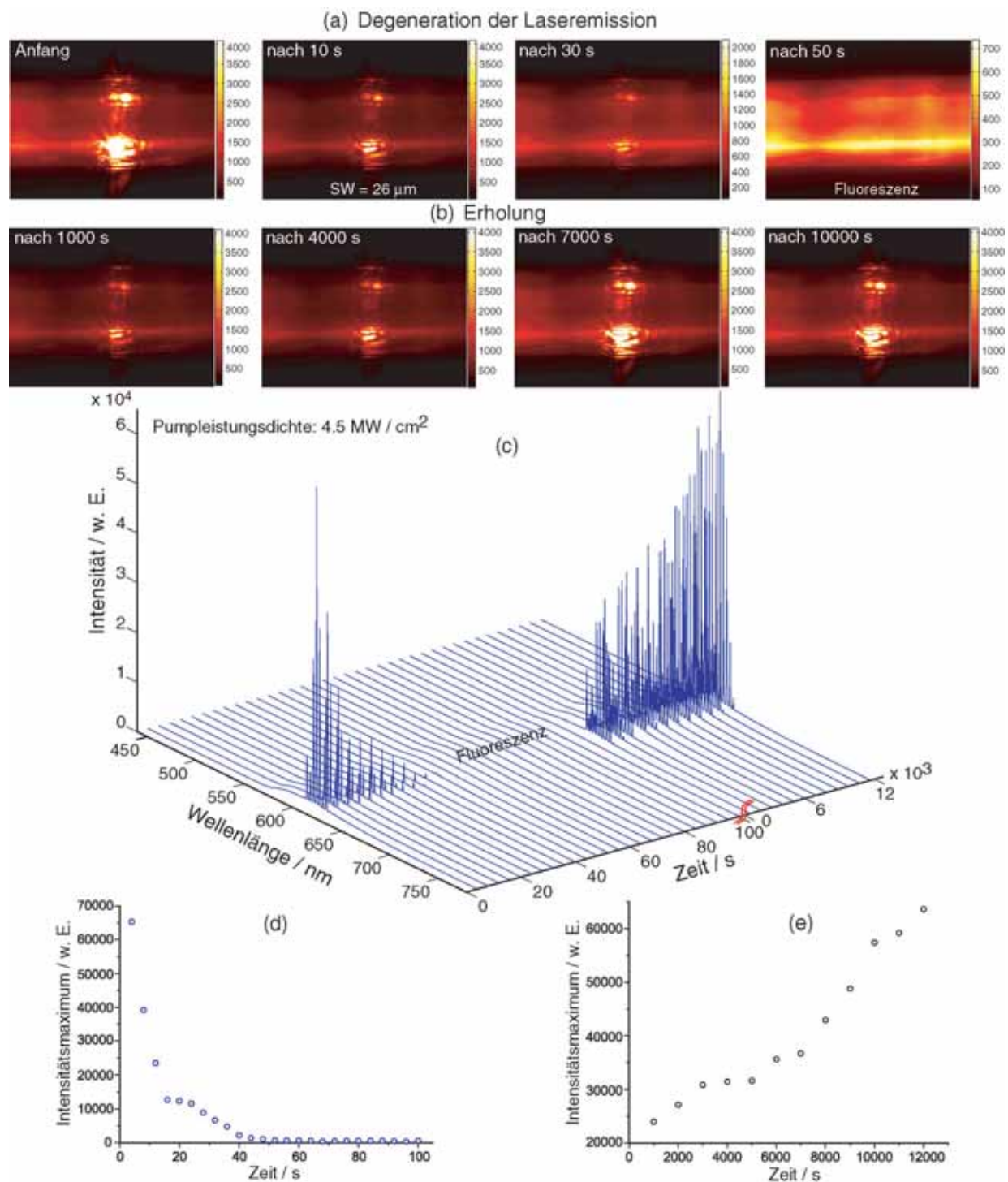


Abb. 5.22.: Zeitliches Verhalten der Laseremission eines $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristalls der Schlüsselweite $26\ \mu\text{m}$ bei Raumtemperatur. (a) Zeitliche Mikroskopbilder der Laseremission bei Dauerbestrahlung mit $532\ \text{nm}$. Nach $50\ \text{s}$ tritt nur noch Fluoreszenz auf. (b) Mikroskopbilder der Laseremission während der Erholung. Nach einem Belichtungspausen-Zyklus von ca. 17 Minuten, zeigen die Kristalle eine Regenerierung der Laseremission. (c) Zeitliche Meßreihen der Degradation und Erholung der Laseremission. (d, e) Zeitliche Entwicklung des Zerfalls bzw. der Erholung der Emissionsintensität für eine ausgewählte Lasermode.

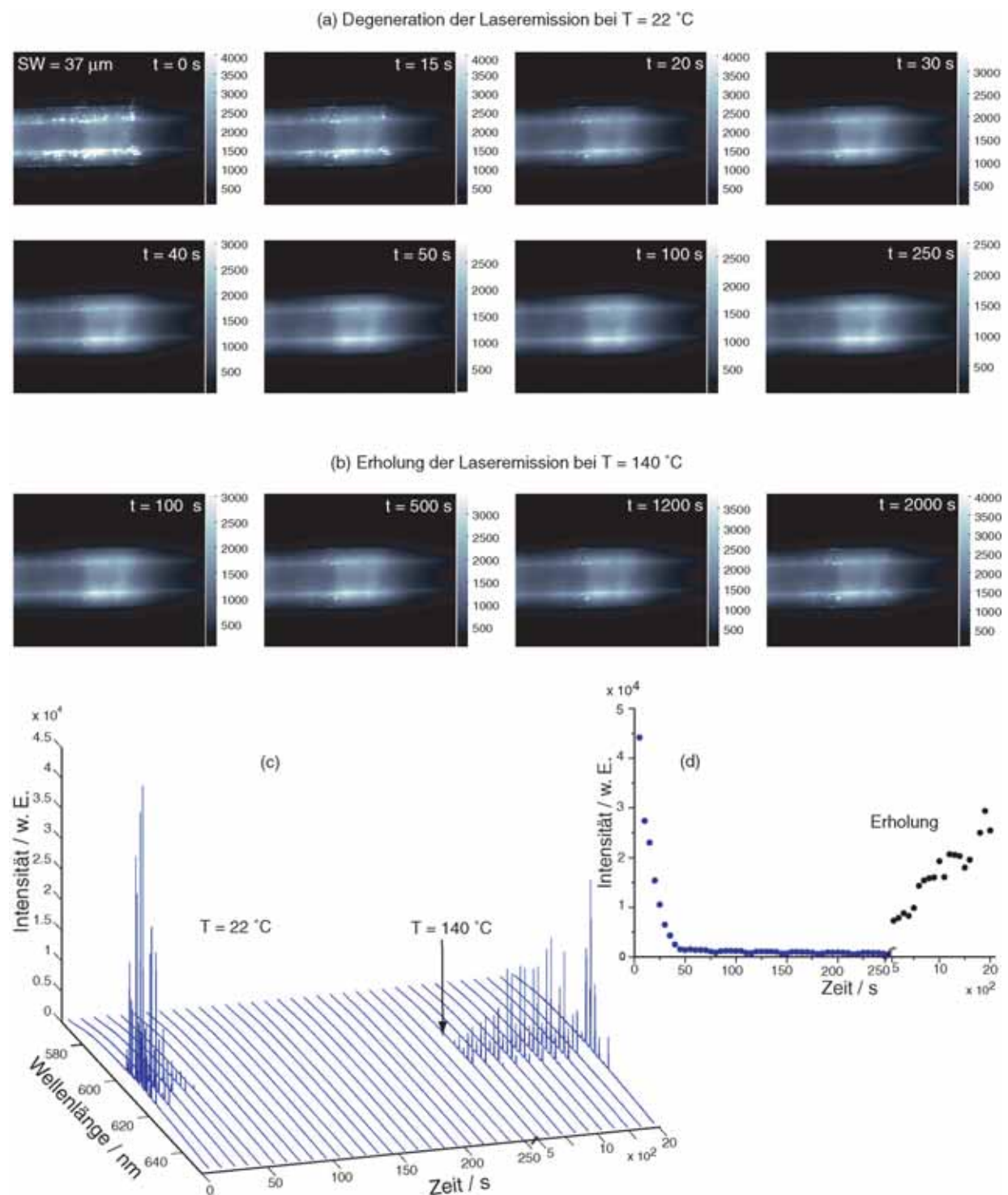


Abb. 5.23.: Zeitliche Entwicklung des Laseremissionszerfalls bei $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie Messung der Erholung bei $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Zeitliche Mikroskopbilder der Laseremission-Degeneration bei $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Zeitliche Mikroskopbilder der Laseremission-Erholung bei $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$. (c) Zeitliche Meßreihen der Degradation und Erholung der Laseremission. Nach 50 Sekunden Dauerbestrahlung erscheint nur noch Fluoreszenz. (d) Zeitliche Entwicklung der Degradation und Erholung der Laseremissionsintensität einer ausgewählten Lasermode (abgeleitet von (c)).

5.2.2. AlPO_4 -5/Oxazin 1-Komposite

Die Untersuchung der Laseremission bei den AlPO_4 -5/Oxazin 1-Kompositkristallen wurde analog zu den im vorherigen Abschnitt vorgestellten Messungen durchgeführt und wird hier anhand von Beispielen an zwei vergleichbaren Kristallen gezeigt.

Laseremission in den AlPO_4 -5/Oxazin 1-Kompositen konnte nur bei den tonnenförmigen Kristallen mit einer nominellen Farbstoffkonzentration von 0.025 mmol angeregt werden. Bei hoher Konzentration kam es zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität (siehe Abb. 4.31). Wie im Kapitel 4.2.1 erläutert wurde, führt eine hohe Farbstoffkonzentration zur Verringerung der Molekülabstände, was zur Löschung der Emission durch den Förster-Quenching-Mechanismus oder Reabsorption führen kann.

Es wurde weiterhin bei der gegebenen Konzentration von 0.025 mmol auf die ausgeprägte Anisotropie der schlanken Oxazin 1-Moleküle längs der Kanalstruktur im Kristall hingewiesen. Im Vergleich zu DCM-Kompositen, zeigen die tonnenförmigen AlPO_4 -5/Oxazin 1-Kristalle eine starke Überlappung der Absorption und Emissionsbanden und eine schwache Absorption bei der Anregungswellenlänge von 532 nm (Abb. 5.24). Trotz der geringen Absorption der Pumpstrahlung konnte Lasertätigkeit angeregt werden.

In den Abbildungen 5.25 und 5.26 sind die Spektren der Laseremission von zwei tonnen-

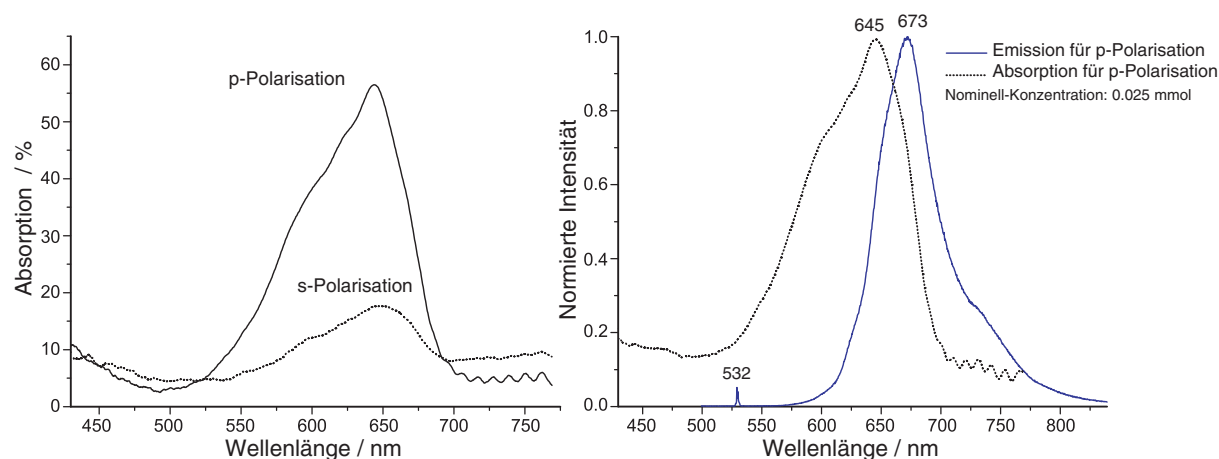


Abb. 5.24.: (a) Änderung der Absorptionsspektren für parallel und senkrecht zur c -Achse polarisiertes Licht. (b) Überlappung der Absorption und Emissionsbande eines AlPO_4 -5/Oxazin 1-Kristalls ($\text{SW} = 12.5 \mu\text{m}$) mit einem nominellen Farbstoffsgehalt von 0.025 mmol. Beide Spektren wurden bei parallel zur Kristallachse polarisierten Lichteinfall gemessen.

förmigen AlPO_4 -5/Oxazin 1-Kristalle der Schlüsselweiten 12 bzw. $12.5 \mu\text{m}$ dargestellt. In allen untersuchten Kristallen lagen die Laseremissionsspeaks rechts vom Fluoreszenzmaximum. Durch die Verbreiterung der Absorptionsbande und Rotverschiebung der Emission bei steigender Farbstoffbeladung resultiert ein starker Überlapp der Banden (Abb. 5.24 b). Dadurch wird mehr kurzwelliges Emissionslicht reabsorbiert, was zu einer langwelligen Verlagerung der Laseremissionspeak führt.

Der gerichtete Einbau von Oxazin 1-Molekülen, lässt sich deutlich in den Laseremissions-

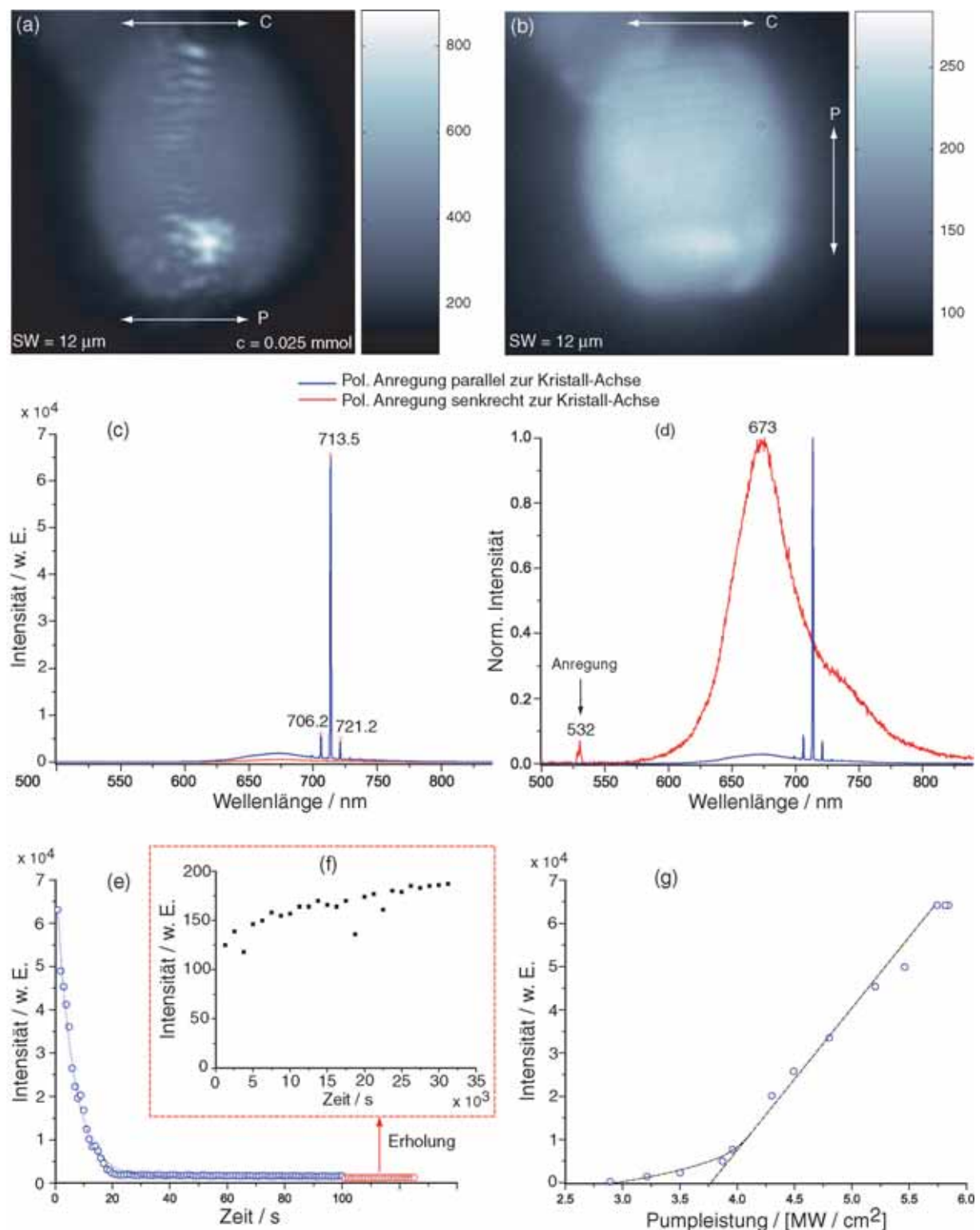


Abb. 5.25.: (a, b) Mikroskopbilder der Laseremission von AlPO₄-5/Oxazin 1 und dazugehörigen Emissionsspektren (c,d) bei paralleler und senkrechter Anregungspolarisation relativ zur Kristallachse. Die Laseremissionslinien erscheinen nur bei der Anregungspolarisation parallel zur Kristallachse c. (e, f) Zeitliche Entwicklung der Laseremissionsdegenerierung bzw. Erholung. Trotz längeren Belichtungspausen wurde keine bedeutende Erholung der Emission festgestellt. (g) Entwicklung der spektralen Spitze bei 713.5 nm als Funktion der Pumpleistung.

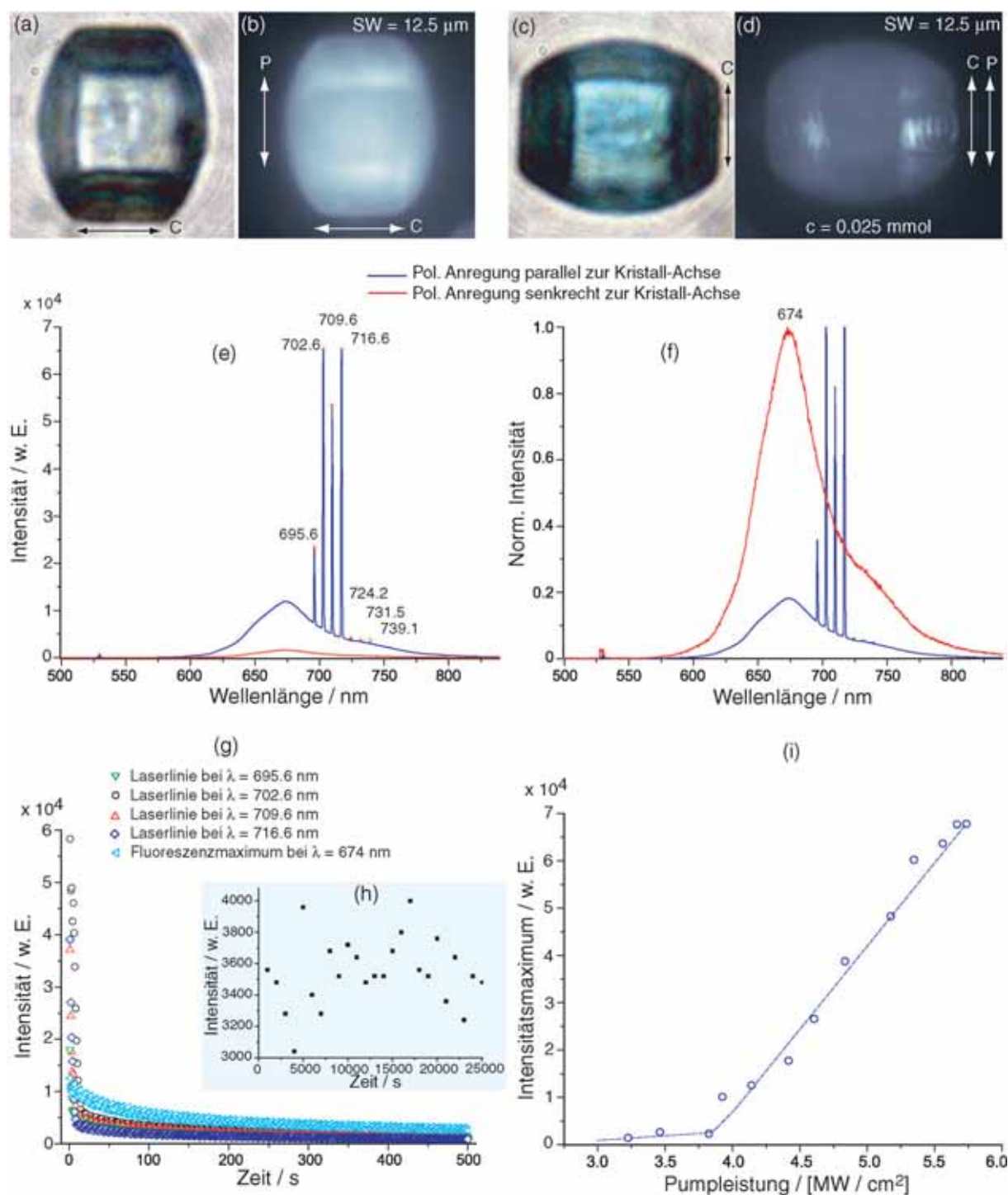


Abb. 5.26.: (a, b, c, d) Durchlicht- und Laseremission-Mikroskopbilder eines $\text{AlPO}_4\text{-5/Oxazin 1}$ -Kristalls und dazugehörigen Emissionsspektren bei polarisierter Anregung. Die Pfeile zeigen die Anregungspolarisation P relativ zur Kristallachse c . (e, f) Vergleich der Emissionsspektren bei polarisierter Anregung. (g) Zeitliche Entwicklung der Emissionspeaks während dem Bleichen mit einer Pumpleistungsdichte von 5 MW/cm^2 . (h) Zeitliche Entwicklung der Erholung. Selbst nach längeren Belichtungspausen zeigt sich keine Erholung der Emission. (i) Bestimmung der Pumpschwelle. Für den Lasermode bei 702.6 nm lässt sich eine Laserchwelle von ca. 3.75 MW / cm^2 zuordnen.

spektren zeigen. So wurde bei allen untersuchten Kristallen Lasertätigkeit nur bei parallel zur Kristallachse c polarisiertes Anregungslicht festgestellt. Dieses Verhalten lässt sich sowohl in den Laseremissions-Mikroskopbildern als auch in den Imaging-Spektren (Abb. 5.27) zeigen. Auch hier lassen sich die Austrittorte der Laseremission an den Kristallkanten deutlich lokalisieren.

Die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Laseremission bzw. Erholung wurde für beide Kristalle durchgeführt und ist in den Abbildungen 5.25 (e, f) und 5.26 (g, h) dokumentiert. Das Abklingen der Laseremission unter konstanter Dauerbestrahlung geschieht schnell und meistens ist nach den ersten 20 Sekunden nur noch Fluoreszenz detektierbar. Im Gegensatz zu den mit DCM beladenen Kristallen, konnte hier trotz längeren Belichtungs-pausen keine Erholung der Emission festgestellt werden. Das Bleichverhalten der Oxazin 1-Kompositen ist ein irreversibler Prozeß und wird im Kapitel 6 näher untersucht.

Die typische Pumpschwelle bei den untersuchten Kristallen liegt um die $3.5 \text{ MW} / \text{cm}^2$. Dieser Wert liegt etwa einen Faktor 2 höher, als bei vergleichbaren, mit Rhodamin BE50 beladenen AlPO_4 -5 oder SAPO -5-Kompositen und ist auf die schwache Absorption ($< 10\%$) des Anregungslichtes bei 532 nm zurückzuführen. Eine genauere Untersuchung des Schwellenverhaltens, lässt sich nur unter dem Einsatz einer Pumplichtquelle (Laserdiode) mit passender Wellenlänge herrichten. Das ist etwas schwieriger als auf den ersten Blick scheint, da die Kristalle mit Pulslängen im Bereich von Nanosekunden gepumpt werden müssen, um ein Quenching der Laseremission durch Bevölkering von Triplettzuständen zu vermeiden. Momentan arbeiten wir daran, eine entsprechende Treiberelektronik für die Laserdioden herzustellen.

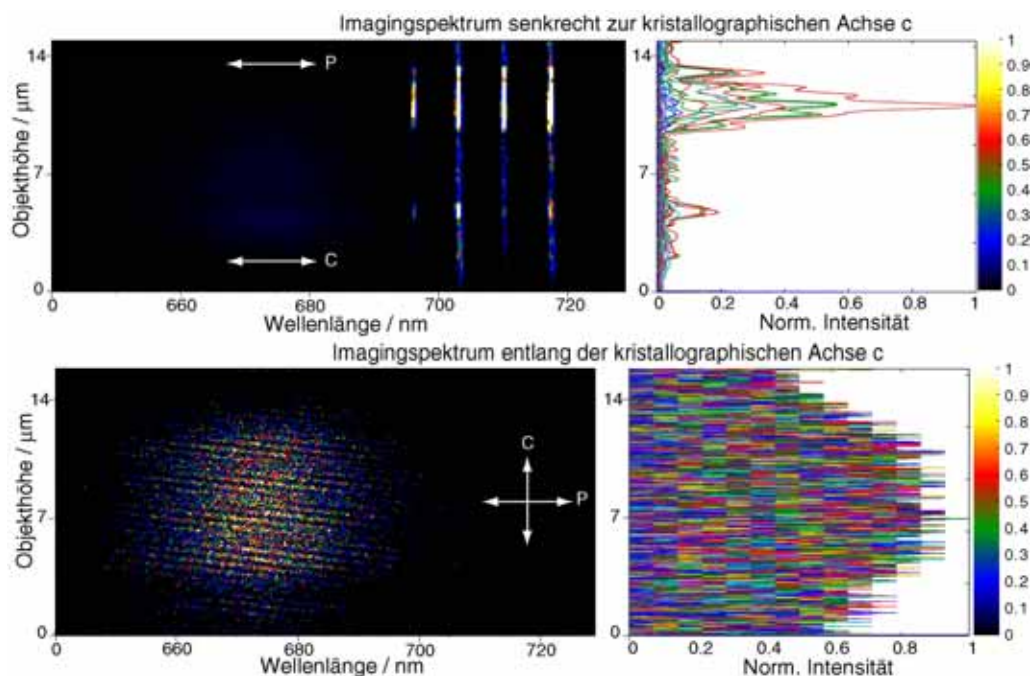


Abb. 5.27.: Ortsaufgelöste Laseremission eines AlPO_4 -5/Oxazin 1-Kristalls ($\text{SW} = 12.5 \mu\text{m}$) oberhalb der Laserschwelle.

5.2.3. SAPO-5/Rhodmine BE50-Komposite

Laseraktivität wurde auch in den mit Rhodamin BE50 beladenen SAPO-5-Kristallen nachgewiesen. Dies ist ein Beweis für das Auftreten der Lasertätigkeit in verschiedenen Wirt/-Gast-Systemen.

In allen drei SAPO-5-Synthesen mit den nominellen Rhodamin BE50-Konzentrationen von 0.0075 mmol, 0.025 mmol und 0.05 mmol konnte die Laseremission in den regelmäßig geformten, hexagonalen tonnenförmigen, plattenförmigen und antennenförmigen Kristallen angeregt werden. In den folgenden Abbildungen werden die Spektren der Emission dieser Komposite für verschiedene Konzentrationen, Kristallgrößen und Morphologien vorgestellt. In den Abbildungen von 5.28 bis 5.31 sind die Messungen an verschiedenen SAPO-5/RhBE50-Kristallen gezeigt.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich, treten folgende Gemeinsamkeiten der Kristall-Komposite bezüglich ihrer Laseremission auf:

- a- Die Austrittsorte der Laseremission liegen verteilt an den Kristallkanten
- b- Die Laseremissionsintensität ist deutlich stärker bei paralleler Anregungspolarisation bezüglich der Kristallachse als senkrechter Anregung.
- c- Die Modenspektren sind abhängig von der Größe und Morphologie der Kristalle
- d- Die Laserschwelle ist abhängig von den Kristalldimensionen und reicht von 0.5 bis 1.5 MW/cm²
- e- Die Abnahme der Laseremission beim kontinuierlichen Bleichen ist irreversibel

Da bei den Kompositen keine niedrigen Beladungen vorlagen, konnte keine direkte Konzentrationsschwelle für die Laseremission bestimmt werden. Es lässt sich jedoch aus den Untersuchungen eine Konzentrationsschwelle kleiner als 1 μ mol abschätzen.

Im Vergleich zu dem Innendurchmesser des SAPO-5-Kanalsystems (0.73 nm) sind die Rhodamin BE50-Moleküle (1.3×1.6 nm) zu groß für einen regulären Einbau. Dies führt zu lokalen Störungen und Fehlstellen im Kristallgitter, den sogenannten Mesoporen. Dennoch scheinen diese Störungen nur einen mäßigen Einfluß auf die polarisierten Absorption-, Fluoreszenz- und Laseremissionsspektren zu haben (siehe Kapitel 4.2.1). Vermutlich sind diese Mesoporen gerade nur so groß, daß die Farbstoffmoleküle hineinpaßen. Dabei müssen unter dem Polaritätseinfluss der SAPO-5-Struktur vorwiegend mehr ausgerichtete Rhodamin BE50-Moleküle entlang der Kristall-Achse entstehen, als senkrecht dazu. Dies erklärt die im Punkt (b) beobachteten Unterschiede der Emission in den polarisationsabhängigen Messungen.

Auch hier zeigen die Kristalle bei Daueranregung ein schnelles Abklingen der Emission, das selbst nach längeren Bestrahlungspausen nicht rückgängig gemacht konnte.

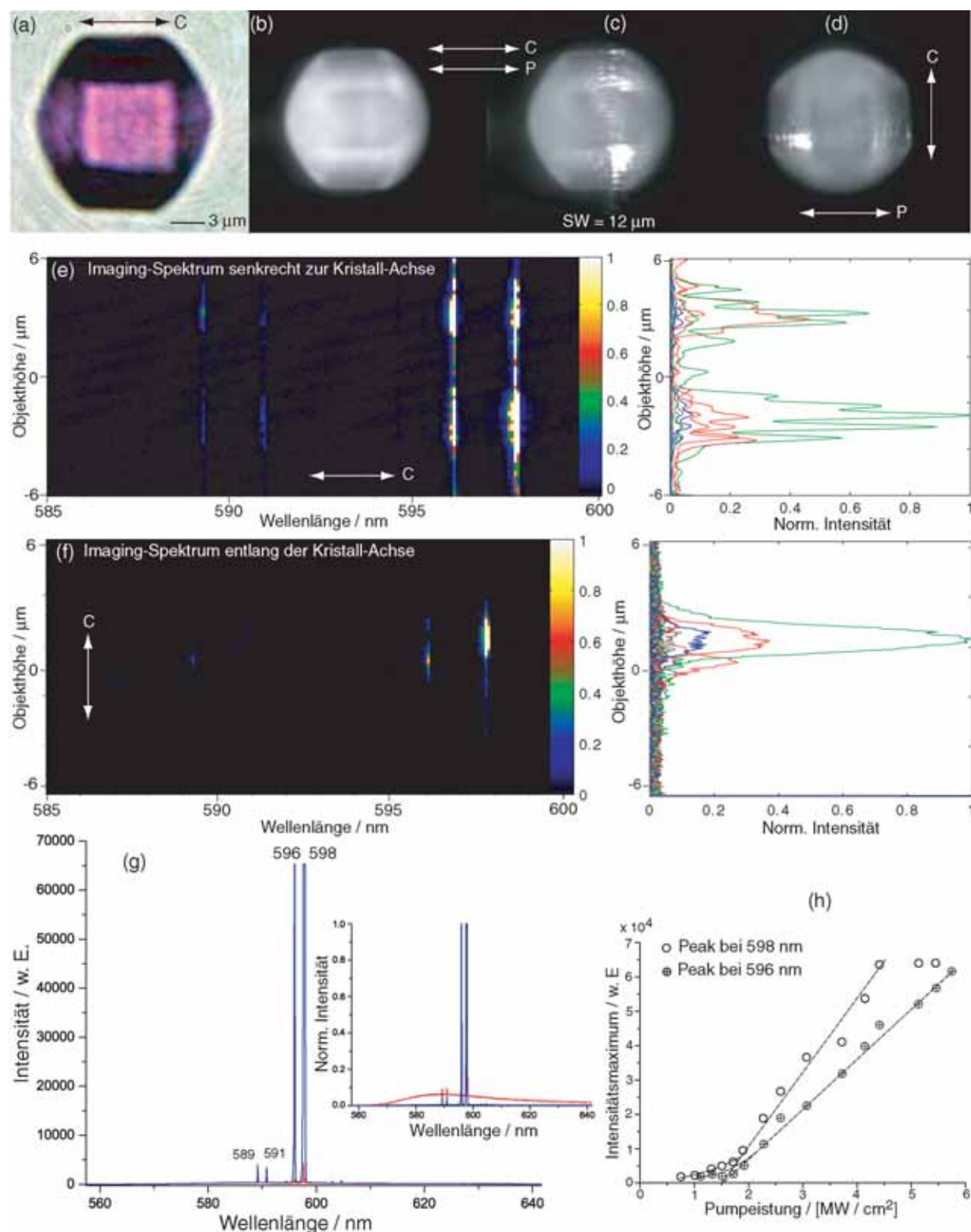


Abb. 5.28.: (a) Durchlicht-Mikroskopaufnahme eines tonnenförmigen SAPO-5/RhBE50-Kristalls (SW = 12 μm, Beladung: 0.05 mmol). (b, c, d) Mikroskopbilder der Fluoreszenz und Laseremission bei unterschiedlich polarisierter Anregung. (e, f) Imaging-Spektren der Laseremission senkrecht und entlang der Kristallachse c. (g) Vergleich der Laseremissionsspektren bei paralleler bzw. senkrechter Anregungspolarisation relativ zur Kristallachse. (h) Intensität der Lasermoden bei 596 nm und 598 nm in Abhängigkeit von der Pumpleistungsdichte. Die Laserschwelle beider Lasermoden liegt bei 1.5 MW/cm².

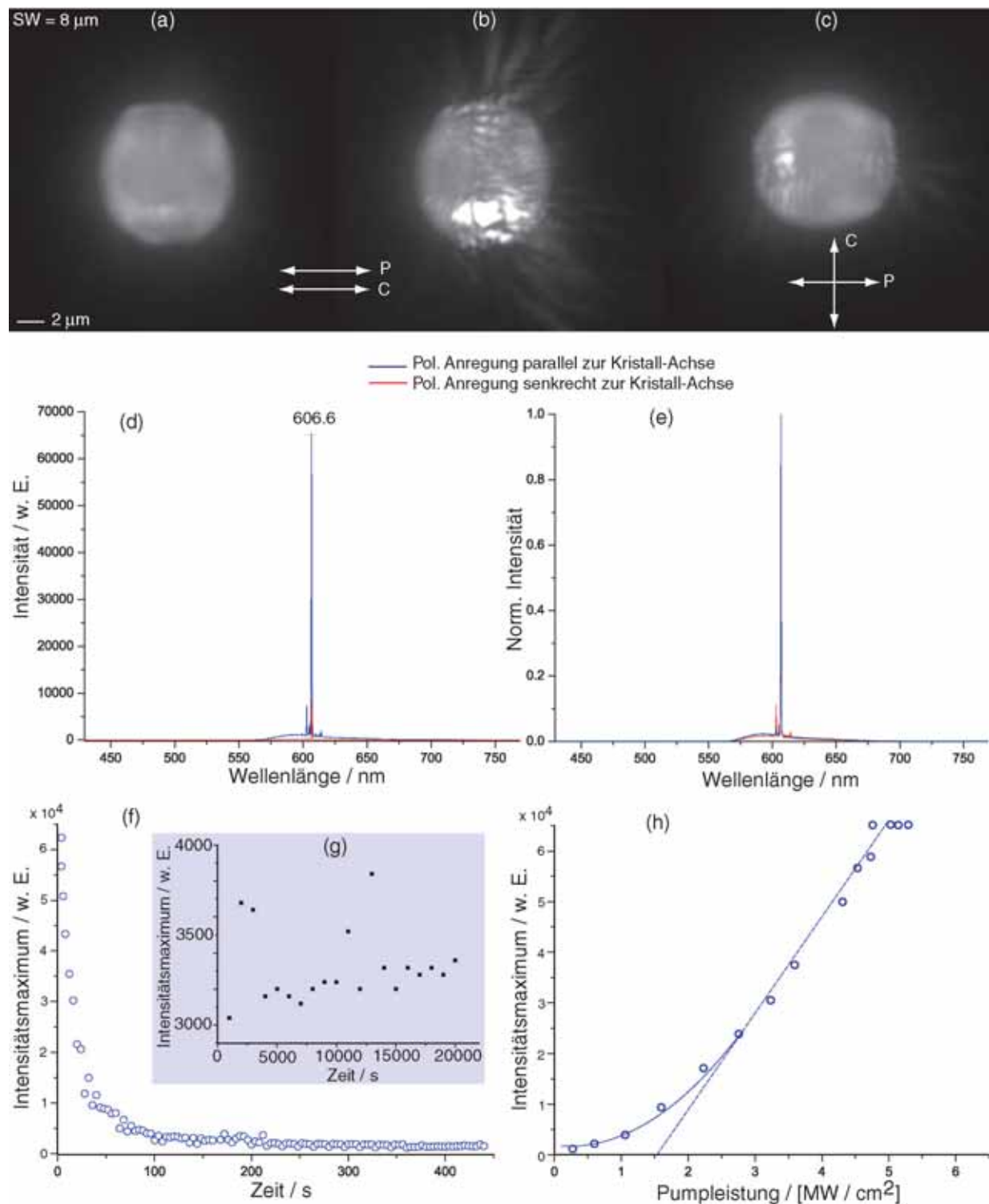


Abb. 5.29.: (a, b, c) Mikroskopbilder der Fluoreszenz und Laseremission eines tonnenförmigen SAPO-5/RhBE50-Kristalls (SW = 8 μm , Beladungsgrad: 0.0075 mmol) bei verschieden polarisierter Anregung. (d, e) Vergleich der Laseremissionsspektren bei paralleler bzw. senkrechter Anregungspolarisation relativ zur Kristallachse. (f, g) Zeitlicher Verlauf der Laseremission-Degenerierung bzw. Erholung. (h) Schwellenverhalten der Lasermode bei 606.6 nm.

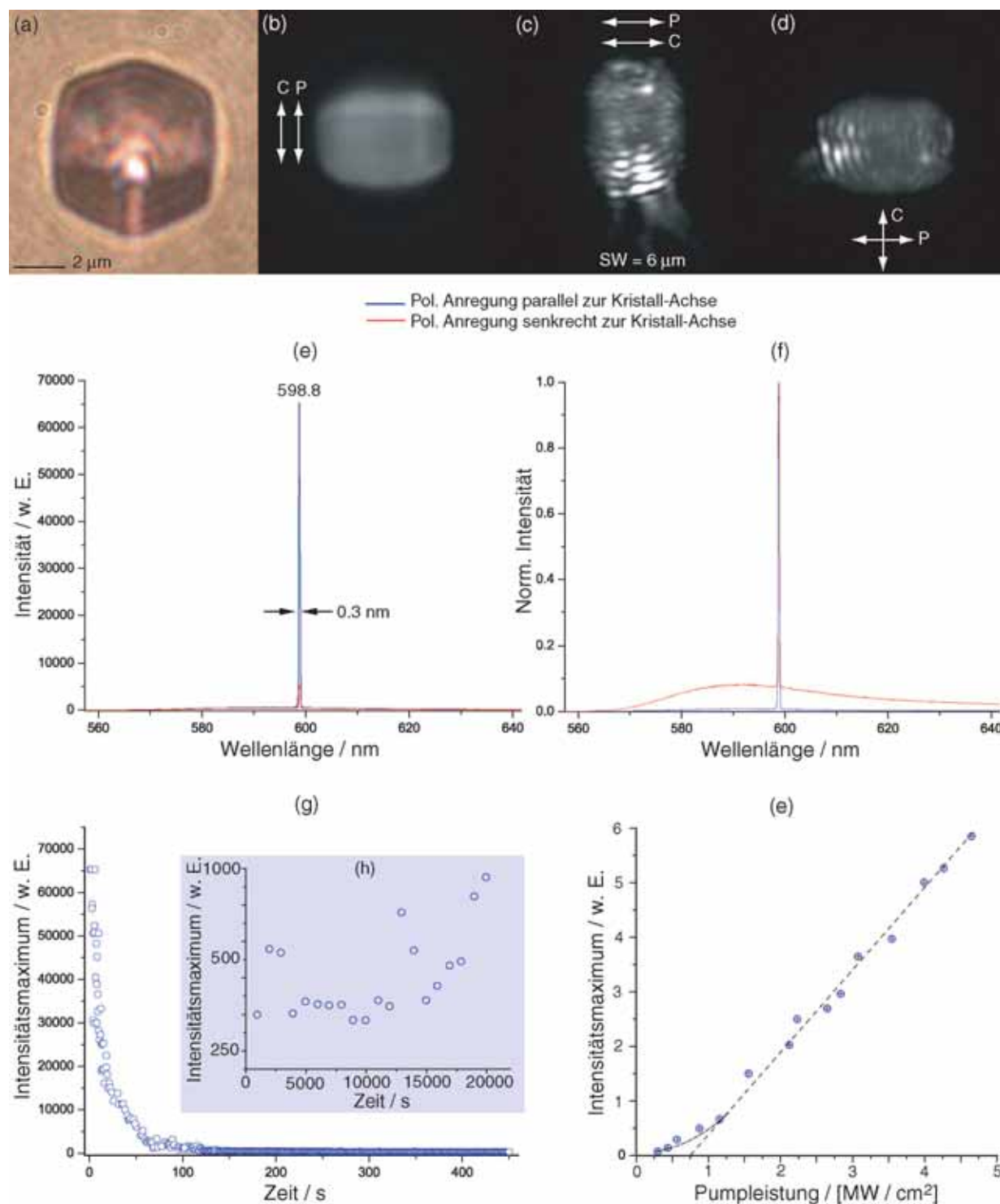


Abb. 5.30.: Einzelmode-Emission eines tonnenförmigen SAPO-5/RhBE50-Kristalls ($SW = 6 \mu\text{m}$, Beladungsgrad: 0.025 mmol). (a) Durchlicht-Mikroskopaufnahme. (b, c, d) Mikroskopbilder der Emission unterhalb und oberhalb der Laserschwelle bei polarisierter Anregung. (e, f) Vergleich der Laseremissionsspektren bei paralleler bzw. senkrechter Anregungspolarisation relativ zur Kristallachse. (g, h) Zeitlicher Verlauf der Laseremission-Degenerierung bzw. Erholung. (e) Schwellenverhalten.

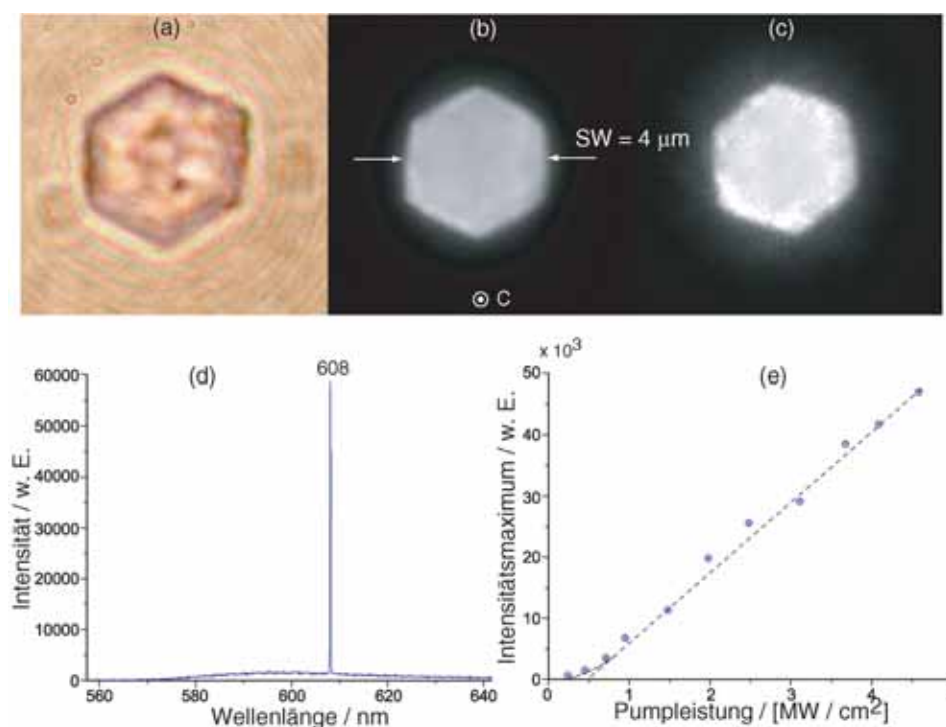


Abb. 5.31.: Einzelmode-Emission eines flachen, plättchenförmigen SAPO-5/RhBE50-Kristalls ($SW = 4 \mu\text{m}$, Beladungsgrad: 0.0075 mmol). (a) Durchlicht-Mikroskopaufnahme. (b, c) Mikroskopbilder der Fluoreszenz und Laseremission. (d) Emissionsspektrum. (e) Schwellenverhalten.

5.2.4. $\text{AlPO}_4\text{-5/Rhodmine BE50-Komposite}$

Die Messungen an $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50-Kompositen}$ wurden analog zu denen von SAPO-5/RhBE50, die im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurden, ausgeführt. Obwohl es sich hier um verschiedene Wirtskristalle für die Rhodamin BE50-Moleküle handelt, zeigen die Komposite ähnliche spektrale Eigenschaften. Bei den $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50-Kompositen}$ konnte die Laseraktivität nur bei bestimmten Farbstoffkonzentrationen beobachtet werden. Die Tabelle A.9 im Anhang A.3 gibt eine Übersicht über die Laseraktivität bei den verschiedenen Konzentrationen und Morphologien dieser Komposite.

Das Verhalten der Komposite ist am Beispiel ausgesuchter Mikrolaserkristalle in den Abbildungen 5.32 bis 5.34 dokumentiert. Auch hier deuten die polarisationsabhängigen Laseremissionsspektren auf eine gewisse Anordnung der Rhodamin BE50-Übergangsdipolmomente entlang der $\text{AlPO}_4\text{-5-Kanäle}$ hin. Unabhängig von der Größe oder Morphologie der Kristalle, ist die Emissionsintensität bei der Anregungspolarisation entlang der Kristallachse c deutlich um vielfaches höher als bei der senkrechter Anregung.

Auch in den tonnenförmigen-Morphologien mit an den Stirnflächen herauswachsenden $\text{AlPO}_4\text{-8-Antennen}$ ist es gelungen, Laseremission anzuregen. Ein Beispiel dafür, zeigt die Durchlicht-Mikroskopaufnahme in Abbildung 5.33 (a). Da es innerhalb der verwachsenen $\text{AlPO}_4\text{-8-Antennen}$ zu keinem Farbstoffeinbau kommt, erscheinen diese dunkel in den

Fluoreszenzbildern. Wie man aus den Emissionsbildern (b) und (c) sehen kann, sind die Austrittsorte der Emission nur im mittleren Bereich entlang der Kristallkanten lokalisiert.

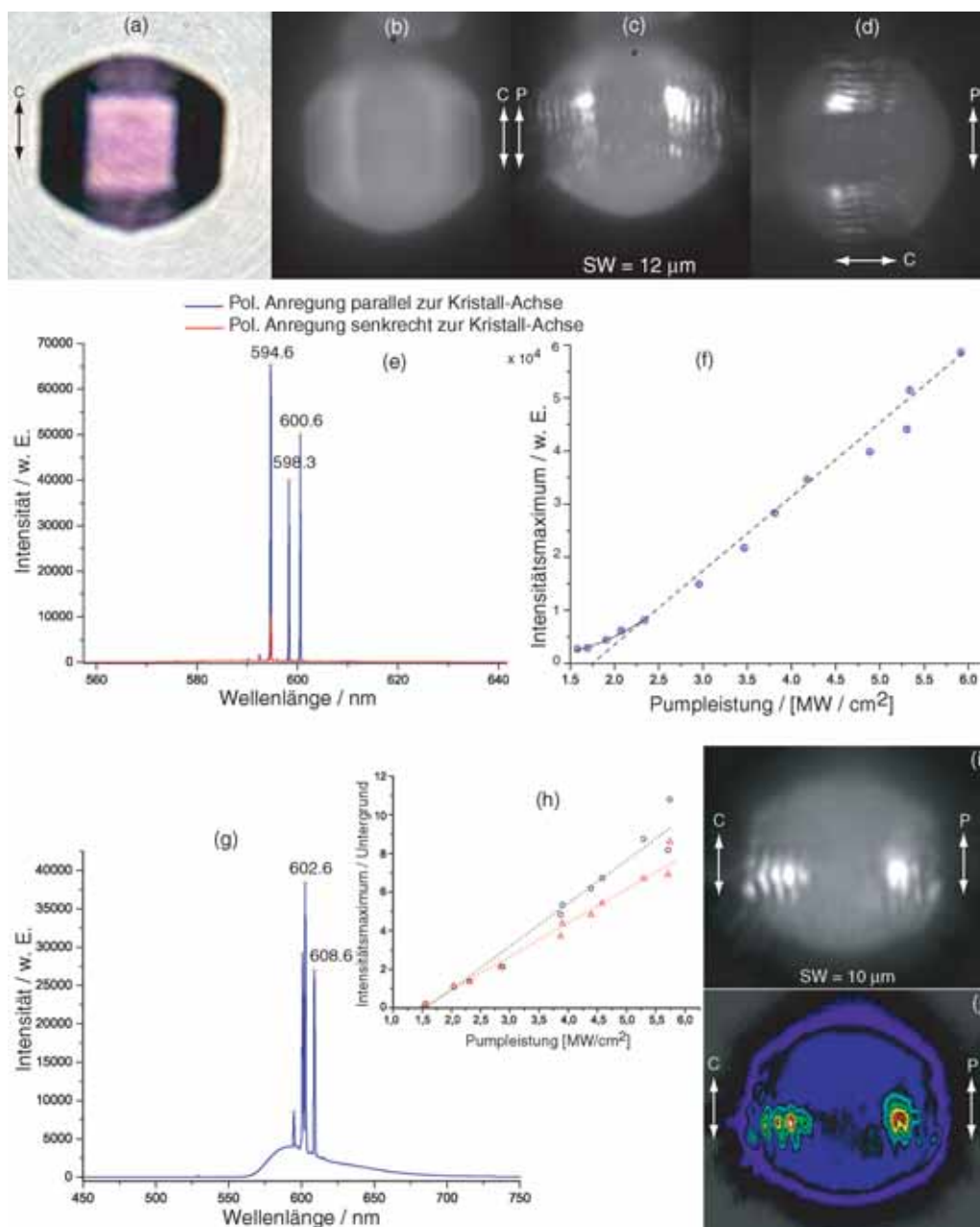


Abb. 5.32.: (a) Durchlicht-Mikroskopaufnahme eines tonnenförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Kristalls ($\text{SW} = 12 \mu\text{m}$). (b, c, d) Mikroskopbilder der Fluoreszenz und Laseremission bei polarisierter Anregung. (e) Vergleich der Laseremissionsspektren bei paralleler bzw. senkrechter Anregungspolarisation relativ zur Kristallachse. (f) Schwellenverhalten der Lasermode bei 594.6 nm. (g) Laseremissionsspektrum eines $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Kristalls der Schlüsselweite $10 \mu\text{m}$. (h) Schwellenverhalten. (i, j) Mikroskopaufnahmen der Laseremission.

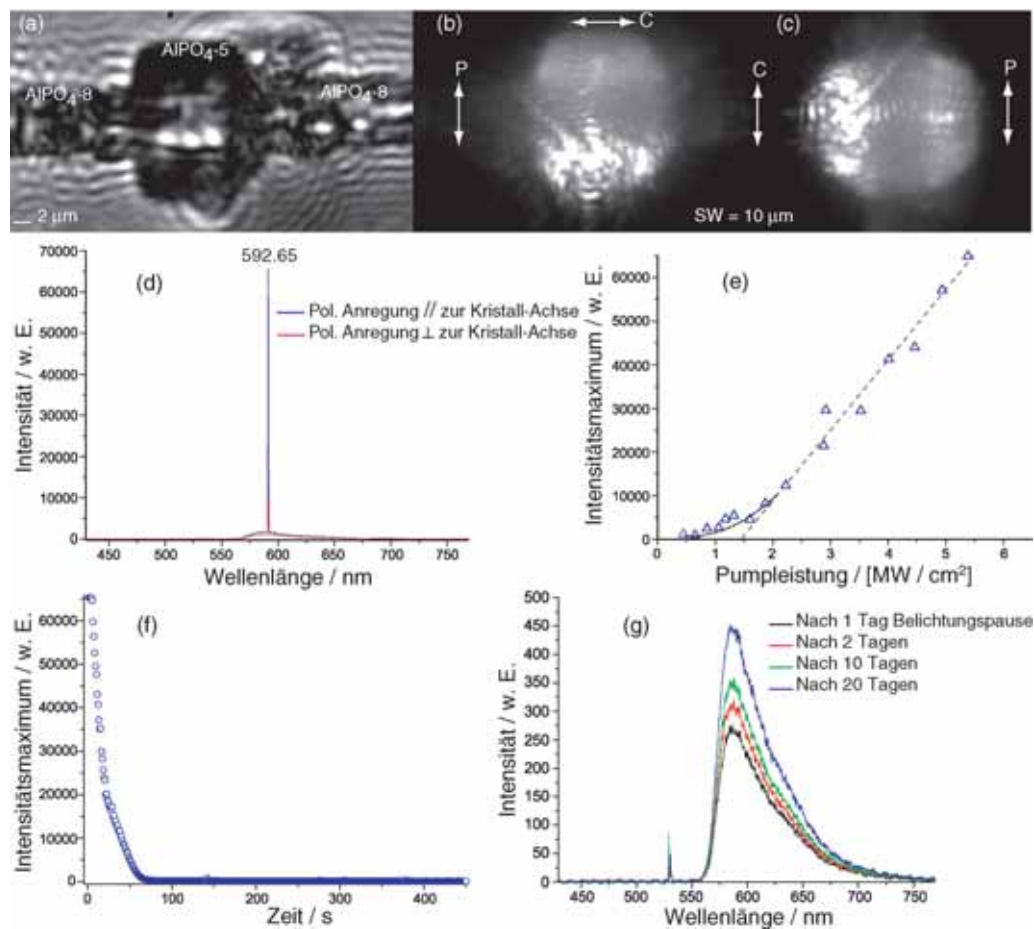


Abb. 5.33.: (a) Durchlicht-Mikroskopaufnahme eines antennenförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Kristalls ($\text{SW} = 10 \mu\text{m}$). (b, c) Mikroskopbilder der Laseremission bei polarisierter Anregung. (d) Vergleich der Laseremissionsspektren bei paralleler bzw. senkrechter Anregungspolarisation relativ zur Kristallachse. (e) Die Laserschwelle der Emissionslinie bei 592.6 nm liegt bei etwa $1.4 \text{ MW} / \text{cm}^2$. (f, g) Zeitlicher Verlauf der Laseremission-Degenerierung bzw. Erholung. Selbst nach mehrtägigen Bestrahlungspausen, konnte keine wesentliche Regeneration der Emission festgestellt werden.

Die Laserschwellen der untersuchten Morphologien reichen je nach Kristallgröße von 0.8 bis $1.7 \text{ MW} / \text{cm}^2$.

Unter Dauerbestrahlung der Kristalle kommt es zu einer schnellen Degenerierung der Emission, die irreversibel war, trotz längeren Erholungszeiten (Abb. 5.33 (g)). Dies deutet auf eine Zerstörung der Rhodamin BE50-Molekülen hin. Eine weitere Konsequenz des Photo bleichens ist die Abnahme des Brechungsindex, was sich in den Spektren durch eine Verschiebung der Emissionslinie zu kürzeren Wellenlängen bemerkbar macht. Abbildung 5.33 (h) zeigt die spektrale Entwicklung der Laseremission bei 605.2 nm als Funktion der Zeit während des Bleichvorgangs. Die Degradierung der Emissionsintensität ist begleitet mit einer spektralen Verschiebung von 0.33 nm .

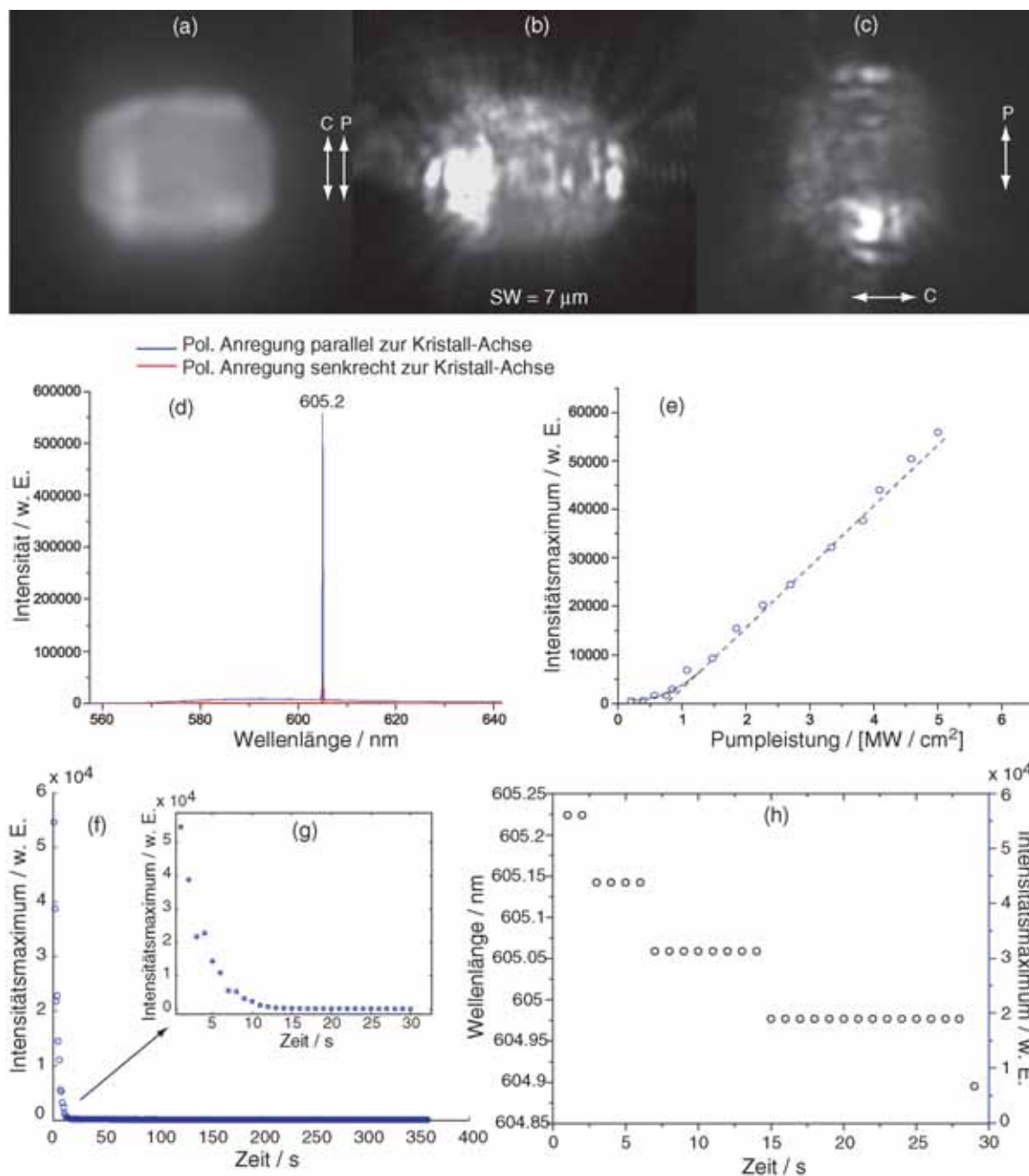


Abb. 5.34.: (a, b, c) Mikroskopbilder der Fluoreszenz und Laseremission eines tonnenförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Kristalls (SW = 7 μm) bei polarisierter Anregung. (d) Vergleich der Laseremissionsspektren bei paralleler bzw. senkrechter Anregungspolarisation relativ zur Kristallachse. (e) Schwellenverhalten. (f) Zeitlicher Verlauf der Emission beim Bleichen. (g) Ausschnitt aus dem Verlauf der Laseremission-Degenerierung in den ersten 30 Sekunden. (h) Spektrale Entwicklung der Laseremission beim Bleichen. Aufgrund der Brechungsindex-Abnahme beim Bleichen, verschiebt sich die Emissionslinie um ca. 0.33 nm zu kürzeren Wellenlängen.

In Abbildung 5.35 wurde die Laseremission als Funktion der Temperatur gemessen. Auch hier lässt sich infolge der Temperaturerhöhung eine deutliche Zunahme der Modendichte und Emissionsintensität gefolgt mit einer Rotverschiebung des gesamten Laseremissionspektrum feststellen. Eine Regeneration der Emission beim Heizen wurde jedoch nicht beobachtet.

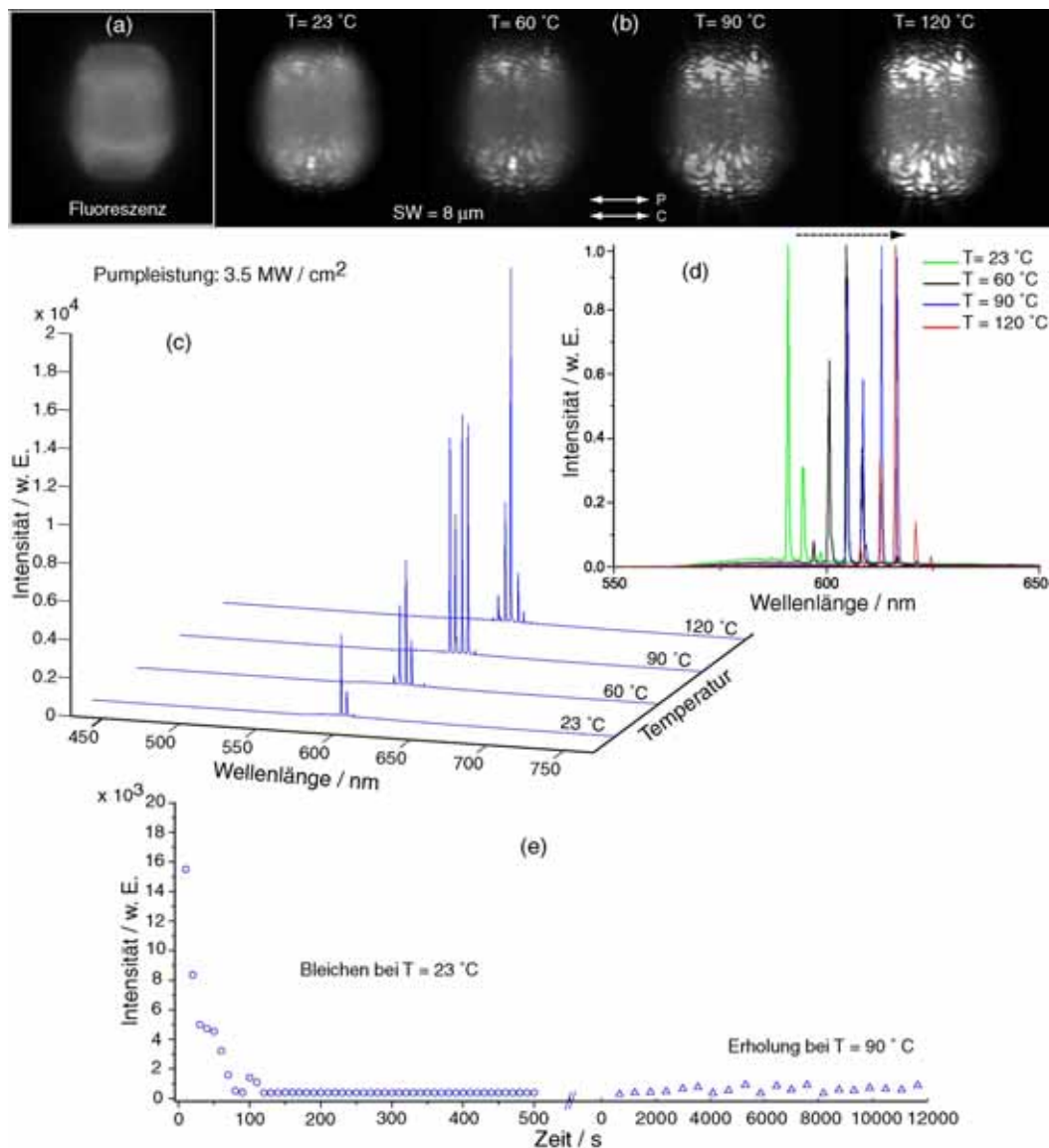


Abb. 5.35.: (a) Mikroskopbild der Fluoreszenz eines tonnenförmigen AlPO₄-5/RhBE50-Kristalls (SW = 8 μm). (b) Mikroskopbilder der Laseremission bei verschiedenen Temperaturen. (c) Spektrale Entwicklung der Laseremission als Funktion der Temperatur. (d) Vergleich der Emissionsspektren bei den Heiztemperaturen 30 °C, 60 °C, 90 °C und 120 °C. Deutlich zu erkennen ist die Rot-Verschiebung der Spektren gefolgt mit einer Zunahme der Modendichte bei steigender Temperatur. (e) Zeitliche Entwicklung der Laseremission während des Bleichens bei T = 23 °C und Messung der Erholung bei T = 90 °C.

5.3. Kopplung von Mikroresonatoren

Eine besondere Eigenschaft hexagonaler Mikroresonatoren ist die nah der Grenzschicht auftretende hohe elektrische Feldstärke im Resonanzfall. Diese derart räumlich begrenzte Feldstärke breitet sich in den Außenraum aus, wo sie mit zunehmendem Abstand evaneszent abfällt. Somit ist es möglich, nah der Resonatorfläche geringste Substanzmengen bzw. einzelne Moleküle spektroskopisch nachzuweisen [141]. Diese indirekte, effektive und räumlich begrenzte Anregung der Fluoreszenz kann vorteilhaft gegenüber der direkten Laseranregung sein, gerade für Substanzen mit empfindlicher Umgebung (z.B. im Biologie- oder Medizinbereich), wo mögliche Störeinflüsse relevant sind.

Eine weitere interessante Möglichkeit die Feldstärke zu steigern kann durch die Kopplung der hexagonalen Mikroresonatoren über ihre evaneszenten Felder erreicht werden.

Über die ersten experimentellen Ergebnisse der Kopplung wurde bereits in Abschnitt 4.4.1 bei der Laseremission-Untersuchungen an Zeolith L-Mikroresonator-Konglomeraten berichtet.

Mit der Aneinanderreihung von hexagonalen Mikroresonatoren können lokal begrenzte, hohe Feldstärken erreicht werden. Dies wurde auch bei einer numerischen Simulation an zwei gekoppelten Resonatoren bestätigt. Wie man aus Abbildung 5.36 erkennen kann, entsteht bei der Kopplung ein anisotropes, verbessertes Fernfeld (a) mit ungefähr gleicher Güte im Vergleich zum isolierten Resonator. Die hier durchgeführte Simulation bezieht sich nur auf die speziellen berechneten Resonanz-Zustände ($k_{res}R = 22.94444 - i0.09696$) an idealen Hexagons. Aus diesem Grund lassen sich aus der theoretischen Modellierung noch keine allgemeine Aussagen treffen. Belastbare Aussagen über die Kopplung erfordern

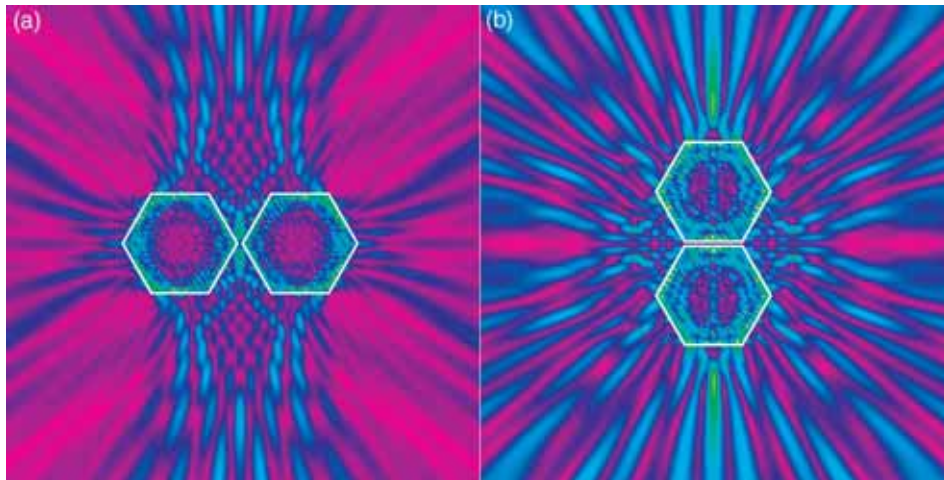


Abb. 5.36.: Berechnete Nahfeldstruktur von zwei an den Ecken (a) und an den Seiten (b) gekoppelten Mikroresonatoren für die Resonanz $k_{res}R = 22.94444 - i0.09696$ ($k = \omega/c$: Wellenvektor und R : Seitenlänge des Hexagons) und bei einem Resonator-Resonator Abstand von $0.04 R$. Je nach Kopplungsart entsteht ein anisotropes (a) bzw. isotropes Fernfeld (b) bei gleicher Güte der Moden im Vergleich zum isolierten Resonator [139].

noch weitere systematische Untersuchungen der Kompositkristalle.

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse der Kopplung an ausgesuchte Kristallen gezeigt. Um die Kopplungsexperimente an den kleinen hexagonalen Mikroresonatoren durchführen zu können, benötigt man die im Abschnitt 4.1.3 erwähnten Mikromanipulatoren und strukturierten Glasunterlagen. Mit den Mikromanipulatoren wurden aus einer Ansammlung von Kristallen diejenigen mit Lasereigenschaften ausgesucht und anschließend in Kontakt gebracht. Um eine Dämpfung der Lasermode bzw. Unterdrückung der Laseremission, zu vermeiden, wurde darauf geachtet, dass die gekoppelten Emissionsgebiete möglichst keinen direkten Kontakt zur Auflagefläche besitzen. Dies geschieht z.B., in dem man die Glasunterlagen mit Gittern strukturiert. Die Gitterberge unterstützen den Mikrokristall, während an den Stellen der Täler keine Kontaktfläche existiert (siehe Abb. 5.37), an der aus dem Mikrokristall Licht ausgekoppelt werden kann. In Abbildung 5.38 ist diese Situation dargestellt, wie sie sich im Lichtmikroskop darbietet.

Die Tatsache, dass die Kristalle unterschiedlich groß bzw. verschiedene Emissionsgebiete



Abb. 5.37.: Schematische Darstellung der Kopplung von zwei Kristallen auf einer Gitterunterlage. An den Stellen der Täler, wo die Kristalle keinen Kontakt zur Unterlage aufweisen, lässt sich das Licht dämpfungslos auskoppeln.

besitzen können, hat sich als erschwerend für eine genaue Justage der Kontaktflächen bei der Kopplung erwiesen. Trotz der aufwendigen Justierarbeiten gelang es, an einigen Kristallen die Kopplung zu untersuchen.

Abbildung 5.38 zeigt die Kopplung zweier $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Laserkristalle der Schlüsselweite $35\ \mu\text{m}$ und $55\ \mu\text{m}$. Dargestellt sind einerseits die Bilder und Spektren der ungekoppelten oszillierenden Laser, sowie der beiden Laser, wenn sie sich berühren, d. h. wenn ihre evaneszenten Resonatorfelder überlappen. Die Laserleistung und Integrationszeit wurden so gewählt, dass bei den isolierten und gekoppelten Kristallen keine Sättigung in den Spektren auftritt. Ein Vergleich der absoluten Emissionsintensität der einzelnen und gekoppelten Kristalle zeigt deutlich eine Verstärkung der Emission infolge der Kopplung. Aus den Spektren, lässt sich zusätzlich erkennen, dass einige Resonanzmoden auch dann noch auftreten, wenn sich die Kristalle berühren und obwohl der Kontaktpunkt der Kristalle nicht direkt an den Ecken liegt.

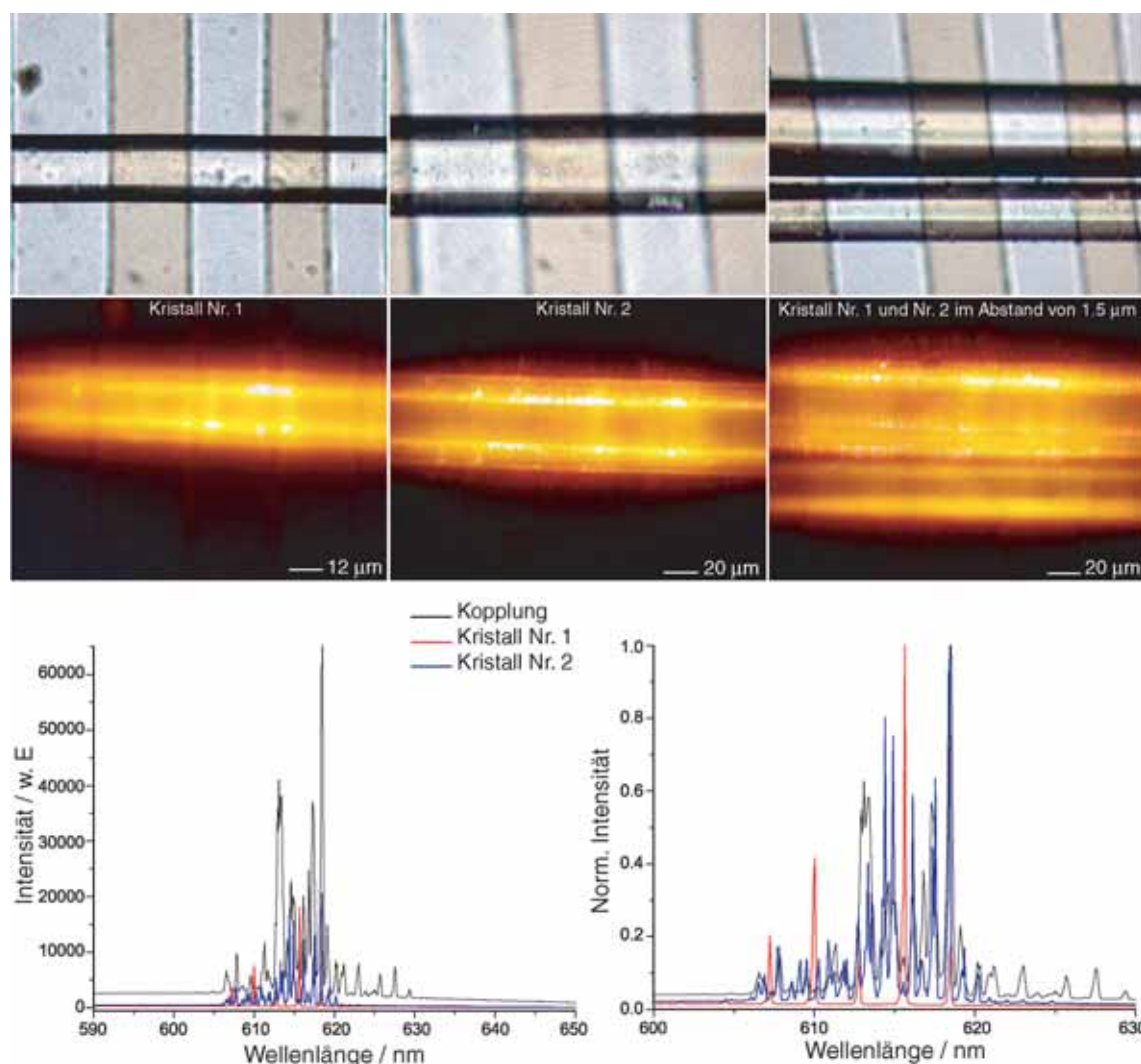


Abb. 5.38.: Kopplung von zwei $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Mikroresonatoren der Schlüsselweite $25\ \mu\text{m}$ und $40\ \mu\text{m}$. Oben: Durchlicht und Emissionsbilder der Kristalle im getrennten Modus und im Kontakt-Modus. Unten: Vergleich zwischen den Emissionsspektren der getrennten und der sich berührenden Kristalle. Infolge der Kopplung ist die Emissionsintensität um ca. drei Größenordnungen höher als die von einzelnen Kristallen.

Ein zweites Beispiel von gekoppelten $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Mikroresonatoren, zeigt Abb. 5.39. Auch hier wurden zwei unterschiedlich große Laserkristalle ($\text{SW} = 35\ \mu\text{m}$ bzw. $52\ \mu\text{m}$) dicht miteinander im Kontakt gebracht. Wie aus den Laseremissionsspektren ersichtlich ist, zeigt sich auch hier eine bedeutend hohe Emissionsintensität als die von den isolierten Mikrokristallen. Hinzu zeigt der Vergleich der normierten Intensitätsspektren (Abb. 5.40), dass die Linien der gekoppelten Strahlung nicht mit denen der einzelnen Laser zu identifizieren sind. Vielmehr scheinen hier die Linien des gekoppelten Systems den Linien der Einzellaser auszuweichen. Diese Linienverdrängung ist in der Dynamik gekoppelter, nicht-linearer Systeme ein öfter zu beobachtendes Phänomen.

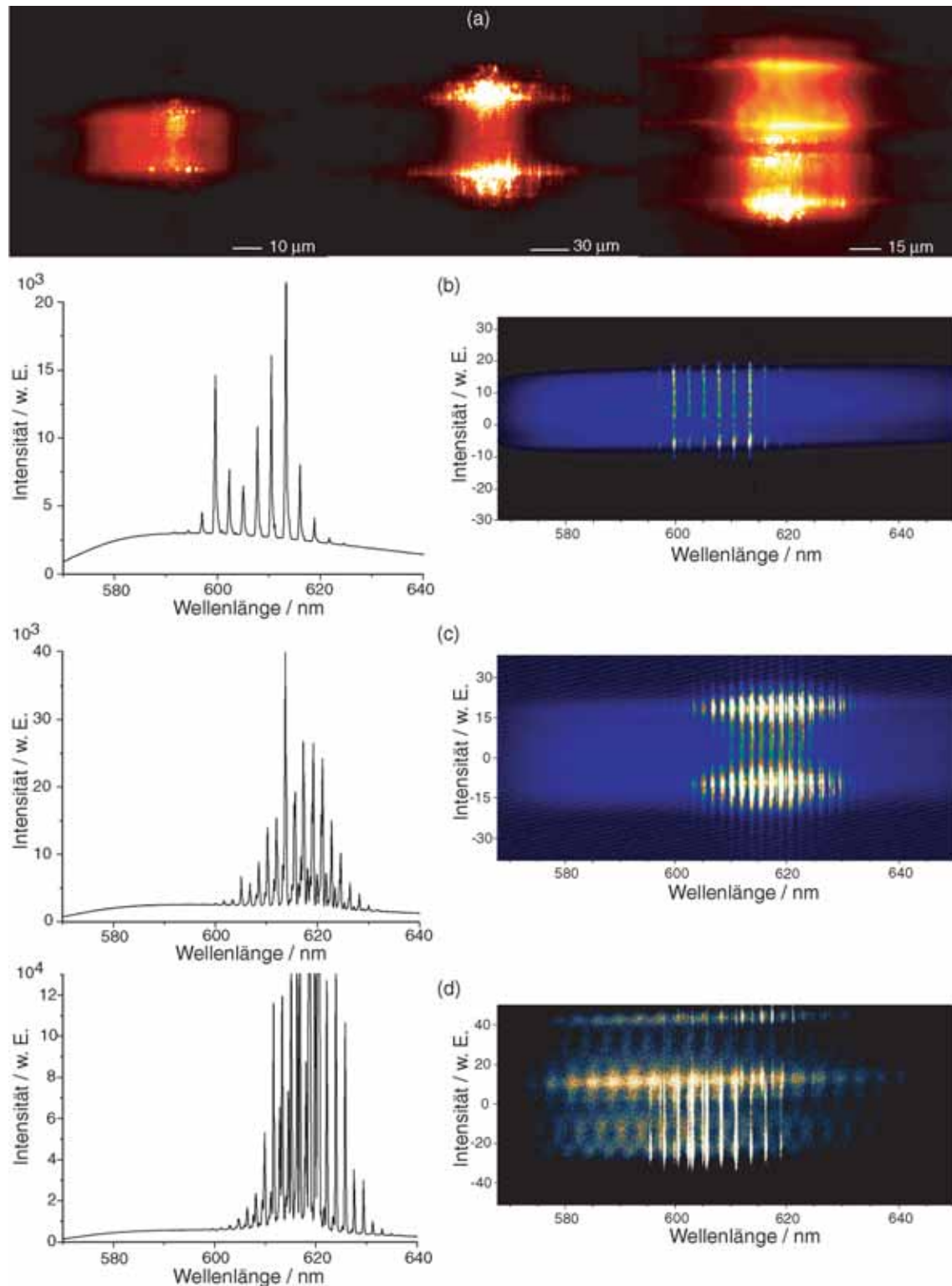


Abb. 5.39.: Kopplung von zwei $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Mikroresonatoren der Schlüsselweite 35 μm und 52 μm . (a) Emissionsbilder der Kristalle im getrennten Modus und im Kontakt-Modus. Der Resonatoren-Abstand bei der Kopplung ist hier kleiner als 1 μm . (b, c, d): Emissionsspektren und dazugehörige Imagingspektren der getrennten und der sich berührenden Kristalle.

In Abbildung 5.41 (a) wurde die Kopplung von zwei tonnenförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Kristalle in einem Gittergraben realisiert. Die Schlüsselweite der verwendeten Mikroresonatoren lag im Bereich von 13 bis 16 μm . Im Gegenteil zu den vorherigen Messungen, ist die Kopplungsstärke im Vergleich zur Emissionsintensität der einzelnen Kristalle geringer. Es ist anzunehmen, dass diese Unterdrückung der Emission auf Ungenauigkeiten bei der Justierung der Emissionsflächen bzw. Überlappung der evaneszenten Resonatorfelder der Kristalle zurückzuführen ist. Infolge der Kopplung können weitere Lasermoden erscheinen, die nicht mit denen von den einzelnen Lasern zu identifizieren sind. Wie aus dem Kopplungsspektrum ersichtlich ist, sind zwei Modenserien mit verschiedenen Modenabständen auszumachen.

Ähnliche Ergebnisse bei der Kopplung von zwei plättchenförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Kristallen, zeigt Abbildung 5.41 (b). Hier wurde die Kopplung der Mikroresonatoren nur über eine Ecke realisiert.

Bisher wurde die Kopplung nur an ausgesuchten Kristallpaaren mit Lasereigenschaften untersucht. Es ist aber nicht auszuschließen, dass man auch kleinere Kristalle indirekt über den Weg der Kopplung zum Lasern bringen kann. Bei entsprechender Annäherung der Kristalle, sollte der eine Kristall den anderen durch Energieübertrag effektiv Pumpen und somit zum Fluoreszieren oder Lasing zwingen. Dies bedeutet, dass man bei der Wahl der Kristalle darauf achtet, dass die Emission des Pumpkristalls gut von dem benachbarten Kristall absorbiert wird. Dies trifft hier nur für zwei Komposit-kristalle zu, nämlich $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ und $\text{AlPO}_4\text{-5/Oxazin 170}$.

In Abbildung 5.42 wurde solch ein Experiment mit einem Rhodamin BE50 und mit einem Oxazin 170 beladenen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristall durchgeführt. Im Diagramm (c) erkennt man, dass im isolierten Fall nur der $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Kristall Laseremission zeigt, wenn mit der 532 nm Wellenlänge des Nd:YAG-Lasers angeregt wird. Aufgrund der geringen Absorption der $\text{AlPO}_4\text{-5/Oxazin 170}$ -Kristalle bei dieser Pumpwellenlänge, lässt sich nur eine schwache Emission detektieren. Die Situation ändert sich, wenn die beiden Kristalle in

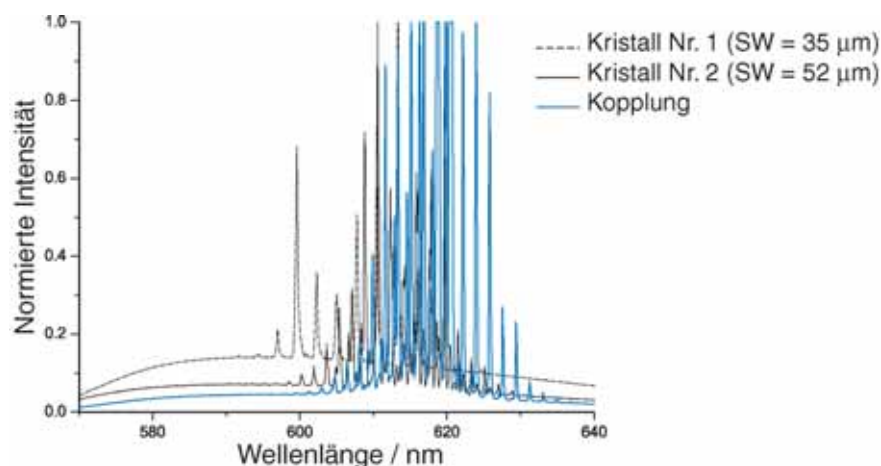


Abb. 5.40.: Normierte Intensitätsmaxima der getrennten und gekoppelten Kristalle von Abb. 5.39.

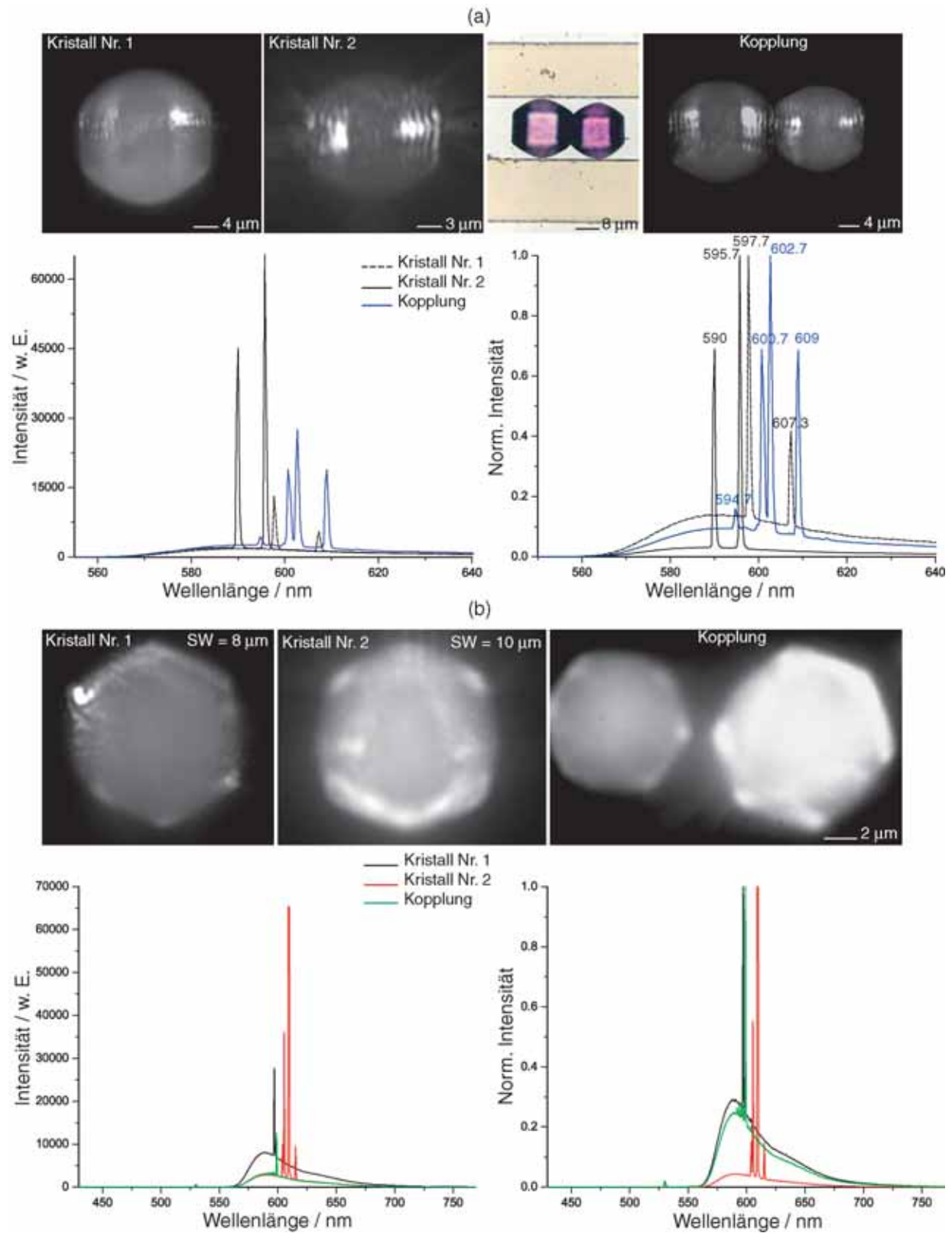


Abb. 5.41.: (a) Kopplung von zwei tonnenförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Mikroresonatoren der Schlüsselweite $16\ \mu\text{m}$ und $13\ \mu\text{m}$. (b) Kopplung von zwei plättchenförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Mikroresonatoren der Schlüsselweite $8\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$.

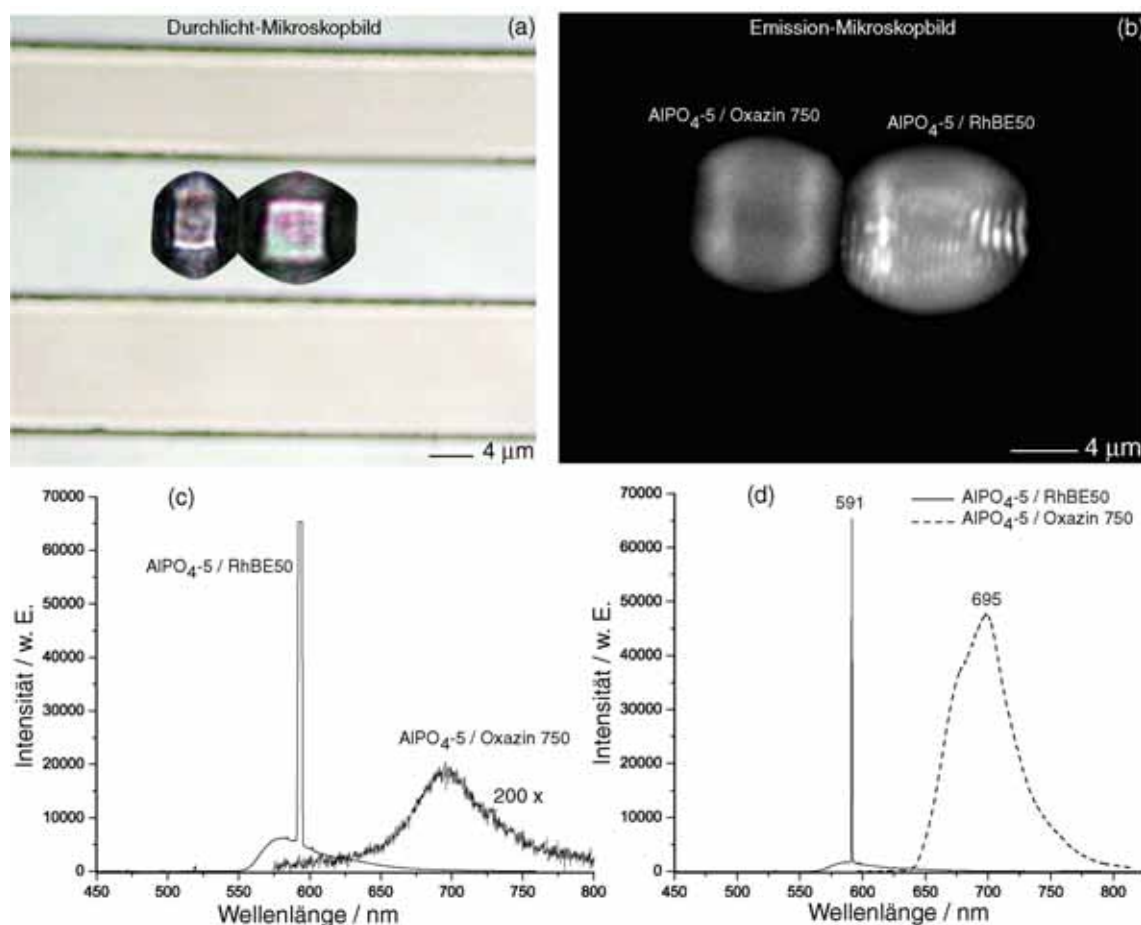


Abb. 5.42.: (a, b) Durchlicht und Emissionsbilder von den sich berührenden mit dem Farbstoff RhBE50 und Oxazin 750 dotierten AlPO₄-5-Kristalle. (c) Emissionsspektren der getrennten Mikroresonatoren bei der Anregung mit 532 nm. (d) Emissionsspektren der sich berührenden Kristalle. Die vom AlPO₄-5/RhBE50-Resonator emittierte monomode-Laserlinie bei 591 nm, dient als Anregungsquelle für den AlPO₄-5/Oxazin 170-Kristall.

Kontakt gebracht werden. Das zugehörige Diagramm (d) zeigt eine deutlich erhöhte Fluoreszenz des mit Oxazin 170 beladenen Resonators, nachdem er durch die Laserlinie (591 nm) des RhBE50-Lasers gepumpt wurde. Auf diese Weise lässt sich erwarten, bei geschickter Kaskadierung aufeinander abgestimmter Mikroresonatoren, die Emissionstätigkeit in einem weiten Spektralgebiet (von UV bis IR) anregen zu können.

Um zukünftig weitere Erkenntnisse über die auftretenden Kopplungsmechanismen bei hexagonalen Resonatoren zu gewinnen, bedarf es des Einsatzes neuer Spektroskopie-Untersuchungsmethoden wie etwa *SNOM*³ oder optische Fallen. Momentan wird an der Entwicklung der Regelung des Abtastvorganges eines Nahfeldsensors für die Charakterisierung der Mikrolaser-Nahfelder gearbeitet.

³Scanning near-field optical microscopy

6. Untersuchung der Photostabilität der Wirt/Gast-Materialien

Trotz großer Fortschritte bei der Forschung an farbstoffbeladenen Wirtsmaterialien wurden bisher keine Anwendungen entwickelt. Bei der Realisierung einer Anwendung ist besonders die Frage nach den Eigenschaften der Photostabilität zu untersuchen. Wie im Folgenden ausgeführt wird, können die in der Matrix fixierten Farbstoffe unter Lichteinwirkung zerfallen. Obwohl das Photobleichen ein wichtiger Prozess zum Abbau von organischen Farbstoffmolekülen unter Umgebungsbedingungen ist, ist das bisherige Verständnis der Mechanismen weitgehend unbefriedigend.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen über die Farbstoffdegenerierung bzw. Erholung in den Wirtskristallen vorgestellt. Aus den gewonnenen Erkenntnissen über die Photostabilität der Farbstoffmoleküle, werden mögliche Mechanismen der Degenerierung aufgezeigt und diskutiert.

6.1. Fluoreszenzverhalten bei kontinuierlicher Anregung

Farbstoffe enthalten im Allgemeinen schwache chemische Bindungen, die durch Temperatur, Bestrahlung oder chemische Einflüsse aufbrechen können. Dieser Effekt wird Ausbleichen oder *bleaching* genannt. Die wesentliche Folge des Ausbleichens ist eine geringere Lumineszenzintensität bei späteren Messungen, da durch den Zerfall weniger Farbstoffmoleküle vorhanden sind. Bei den Fluoreszenzmessungen war es jedoch erwünscht, den Farbstoff einer starken Bestrahlung auszusetzen, um eine hohe Lumineszenzintensität zu erhalten. Diese starke Bestrahlung des Farbstoffes ist meistens der wesentliche Grund für das Ausbleichen der Kristalle.

Um Rückschlüsse über das Photobleichen des in der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristallmatrix eingebundenen Farbstoffes zu gewinnen, wurde bei kontinuierlicher Bestrahlung der einzelnen Kristalle, der zeitliche Abfall der Fluoreszenz verfolgt. Um Störungen innerhalb der Festkörpermatrix auszuschließen, wurden die Messungen nur an denjenigen Kristallen durchgeführt, die Laseremission aufweisen.

Zur Beginn der Untersuchungen wurden die laseremittierenden Kristalle ausgebleicht unter Daueranregung mit 532 nm bei einer Pumpleistungsdichte von 5 MW/cm^2 (dieser Prozess kann in der Regel bis zu zwei Minuten dauern) bis keine stimulierte Emission mehr beob-

achtet wurde. Danach erfolgte das Bleichen der spontanen Emission, resp. Fluoreszenz, mit anschließender Beobachtung der Erholung bei verschiedenen Belichtungspausen. Die Bleichexperimente in diesem Kapitel wurden mit der bereits im Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Spektroskopie-Apparatur durchgeführt. Die Photodegradation der Farbstoffe und die Aufzeichnung ihrer Erholung wurde durch die Bestrahlung mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser (*LCM T11-QS*: $\lambda = 532$ nm, $t_{Puls} = 4$ ns) erreicht. Aufgrund der eingesetzten moderaten Anregungsflussdichten ($P_{max} = 6$ MW/cm²) war es möglich nur Bleichprozesse, die durch Anregung des ersten Niveaus (S_1 bzw. T_1) resultieren, zu verfolgen. Photobleichprozesse durch Mehrphotonenabsorption aus den höheren S_n -Singulett-Niveaus können erst bei Strahlungsflussdichten über 10^9 W/cm² [142] auftreten und sind hier auszuschließen.

6.1.1. Photostabilität von AlPO₄-5/RhBE50-Kompositen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Fluoreszenzdegenerierung am Beispiel von mit unterschiedlichen Rhodamin BE50-Konzentrationen beladenen AlPO₄-5-Kristallmorphologien vorgestellt. Alle im Folgenden beschriebenen Messungen wurden mit parallel zur Kristallachse polarisierter Lichtanregung durchgeführt.

Abbildung 6.1 zeigt das Bleichverhalten eines AlPO₄-5/RhBE50-Kristalls der Schlüsselweite 15 μ m. Für die zeitliche Verfolgung der Fluoreszenzdegeneration, wurde bei Dauerbestrahlung des Kristalls (532 nm mit 70 Hz) eine Messreihe (a) aus 450 Einzelspektren mit je 0.03 s Sekunden Integrationszeit (Spektrometer- und Kamerabelichtungszeit) im Abstand von 2 Sekunden aufgenommen. Damit wurde der Kristall während der 900 Sekunden dauernden Anregungszeit insgesamt 66 600 Anregungspulsen ausgesetzt.

Betrachtet man die Entwicklung des Fluoreszenzmaximums über die Zeit (c), so lässt sich deutlich eine Abnahme des Fluoreszenzsignals infolge des Photobleichens erkennen. Das Ausbleichen der Kristalle lässt sich auch durch die auszugsweise zu den Spektren gehörenden Fluoreszenzbilder dokumentieren. Für eine quantitative Auswertung der Daten wurden für den zeitlichen Fit des Verlaufs der Fluoreszenz-Intensität die optimalen Parameter einer Exponentialfunktion mit Hilfe eines *least square fit*-Verfahrens bestimmt. Dabei zeigt sich, dass die Abklingkurve in diesem Bereich am besten durch eine Summe von zwei exponentiellen Funktionen der Form

$$I(t) = a_0 + a_1 e^{-t/\tau_S} + a_2 e^{-t/\tau_L} \quad (6.1)$$

beschrieben wird. Wobei τ_S und τ_L die schnelle bzw. langsame Zerfallskonstante sind.

Nach dem Bleichen zeigt der Kristall eine geringere Absorption, als vor dem Bleichen (b). Dies ist ein Hinweis dafür, dass die eingekapselten Rhodamin BE50-Moleküle infolge der Bestrahlung beschädigt wurden.

Um eine eventuelle Erholung der Fluoreszenz zu prüfen, wurden drei weitere Messreihen (20 Spektren mit je 0.03 s Integrationszeit im Abstand von 10 Minuten) bei längeren Belichtungspausen¹ (48 Stunden bzw. ein Monat) durchgeführt. Bei allen drei Erholungsmessungen konnte keine auffallende Regeneration des Fluoreszenzsignals festgestellt werden.

¹Bei längeren Belichtungspausen wurde der Kristall im Dunkeln gelagert.

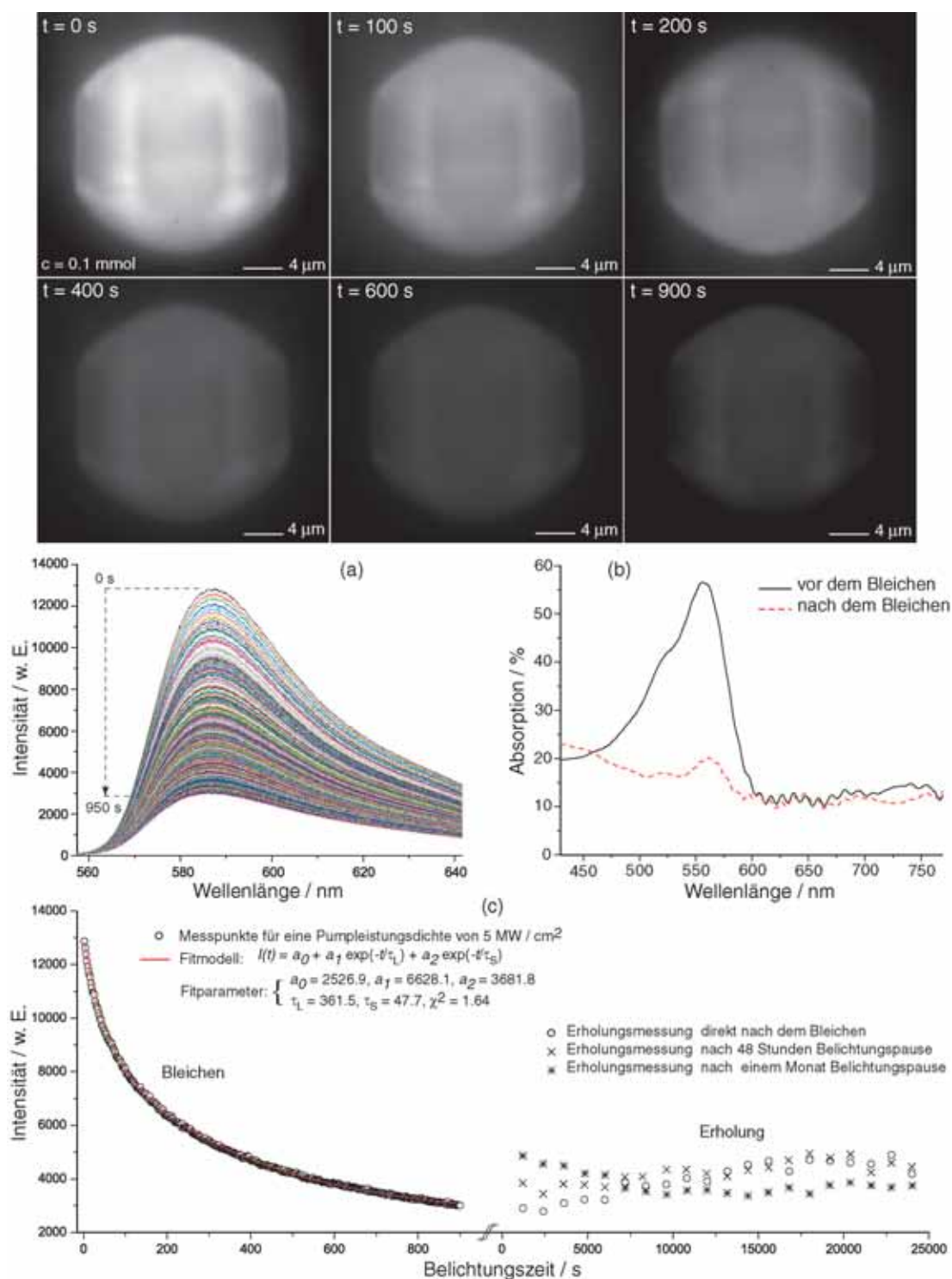


Abb. 6.1.: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzemission eines mit Rhodamin BE50 beladenen AlPO₄-5-Kristalls (SW = 15 μm , $c_{RhBE50} = 0.1$ mmol). Oben: Ausgewählte Fluoreszenzbilder bei verschiedenen Belichtungszeiten. (a) Entwicklung der Fluoreszenz bei einer konstanten Bestrahlungsdauer von 900 s. (b) Vergleich der Absorptionsspektren vor und nach dem Bleichen. (c) Links: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz-Degeneration (aus (a) hergeleitet). Rechts: Messung der Fluoreszenzerholung bei verschiedenen Belichtungspausen. Selbst nach längeren Belichtungspausen wurde keine Erholung der Fluoreszenz verzeichnet.

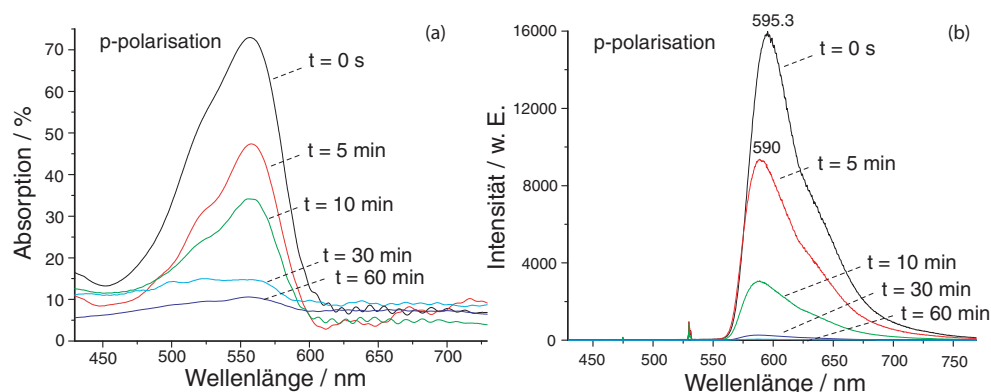


Abb. 6.2.: Zeitliche Entwicklung der Absorption (a) und Emissionsspektren (b) eines $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Kristalls ($\text{SW} = 8 \mu\text{m}$, $c_{\text{RhBE50}} = 0.1 \text{ mmol}$) bei 532 nm Daueranregung mit einer Leistungsdichte von 5 MW/cm^2 .

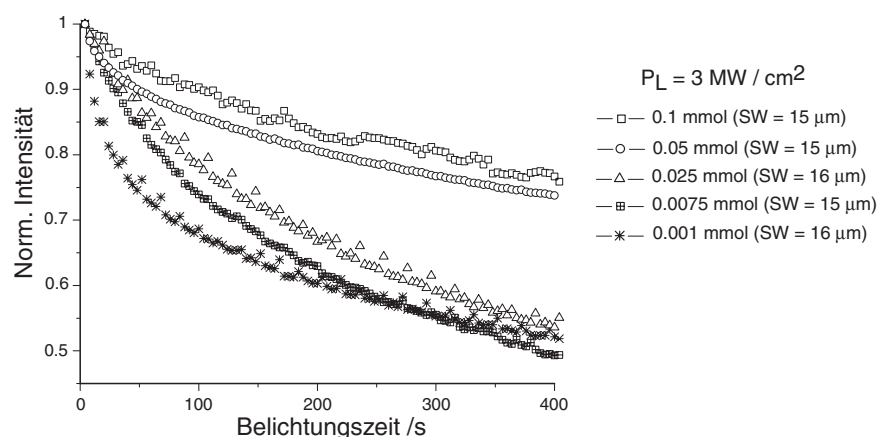


Abb. 6.3.: Zeitlicher Verlauf des Fluoreszenzsignals von mit unterschiedlichen Rhodamin BE50-Konzentrationen dotierten $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristallen. Bei hoher Rhodamin BE50-Konzentration zerfallen die Kristalle langsamer als bei geringen Konzentration.

Dies bedeutet, dass die Photodegradation bei den $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Kristallen ein nicht reversibler Prozess ist.

Abbildung 6.2 zeigt die zeitliche Entwicklung der Absorption und Fluoreszenzspektren eines tonnenförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Kristalls bei einer Pumpstrahlungsdichte von 5 MW/cm^2 . Die Fluoreszenzdegenerierung ist begleitet mit einer stetigen Abnahme der Absorptionsbande bei 559 nm , die im Laufe der Bestrahlungszeitdauer von einer Stunde verschwindet. Diese Abnahme der Absorption ist ein Merkmal für die Zunahme der Bleichprodukte in der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Matrize.

Des Weiteren lässt sich anhand von Abbildung 6.3 eine Abhängigkeit der Fluoreszenzzerfallsrate von dem Farbstoffbeladungsgrad feststellen. Der Photodegradationsprozess der Kristalle mit hohem Rhodamin BE50-Farbstoffgehalt erscheint langsamer als von denjenigen mit schwacher Beladung.

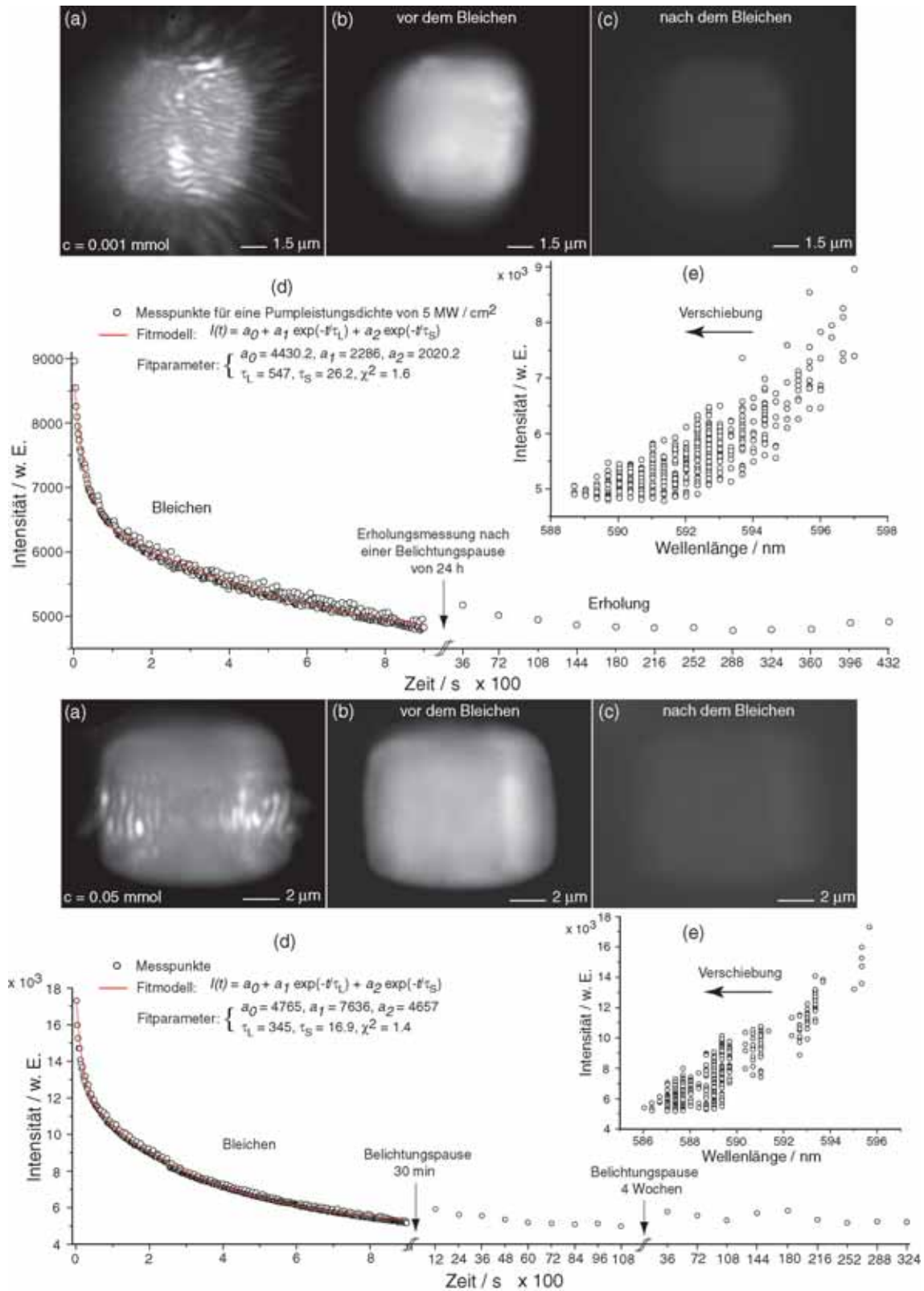


Abb. 6.4.: Photostabilität am Beispiel von zwei $\text{AlPO}_4\text{-5/RhBE50}$ -Kristallen der Schlüsselweite $6 \mu\text{m}$ und $8 \mu\text{m}$. Emissionsbilder vor dem Bleichen (a, b) und nach dem Bleichen (c). (d) Links: Zeitliche Entwicklung des Fluoreszenzmaximums als Funktion der Bestrahlungszeit mit angepasster Doppelpotential-Zerfallsfunktion (durchgezogene Linie). Rechts: Messung der Fluoreszenzerholung nach unterschiedlichen Belichtungspausen. (e) Spektraler Verlauf der Fluoreszenz beim Bleichen.

Zusätzliche Ergebnisse der Fluoreszenzdegenerierung zeigen Messungen an zwei Kristallen der Schlüsselweite 6 μm und 8 μm in Abbildung 6.4. Für jedes Spektrum der Messreihen, wurde die spektrale Lage des Fluoreszenzmaximums bestimmt. Aus dem Diagramm (e) ist leicht zu erkennen, wie durch das Bleichen eine Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zu kürzeren Wellenlängen stattfindet. Bei konstanter Strahlungsflussdichte reduziert sich der Anzahl der fluoreszierenden Moleküle und als Konsequenz auch deren Nahfeldwechselwirkungen. Daraus folgt die charakteristische Blau-Verschiebung der Fluoreszenzmaxima in den Spektren.

Auch hier zeigt sich trotz längerer Belichtungspausen keine bedeutende Fluoreszenz-erholung bei den Kristallen. Die irreversible Degradation der Fluoreszenz unterstützt die Annahme, wonach die einfallende Anregungsstrahlung eine Beschädigung der Farbstoffmoleküle bewirkt. Es erscheint plausibel, dass die Fluoreszenz der in den $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Defektporen eingeschlossenen Rhodamin BE50-Moleküle von anderen Reaktionspartnern (wie Radikale oder Verunreinigungen) beeinflusst wird [144]. Im Kapitel 2 wurde über den Schritt der Kalzination von beladenen Molekularsieben nach der Synthese berichtet. Dieser Schritt war erforderlich um die Templatmoleküle (Tripropylamin) aus den $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kanälen zu entfernen. Durch den Detemplatisierungsprozess können sich aber auch Radikale innerhalb der Kanäle bilden. Das Radikal kann aus Sauerstoff, Wasser, Hydroxylgruppen oder selbst aus dem $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Gerüst hervorgehen. Die Anwesenheit der Radikale in der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Matrix kann mitverantwortlich für die Beschleunigung der photochemischen Farbstoffdegenerierung sein. In Abb. 6.5 wird dieser Sachverhalt angedeutet. Die durch die Pumpstrahlung zu einem angeregten Zustand überführten Farbstoffmoleküle, können durch Reaktion mit einem Nachbarradikal zerstört werden [145, 146, 147]. Eine chemische Kompositionsanalyse der beteiligten Photodegradationsprodukte in den Bleichkristallen, ist bisher aufgrund deren geringfügiger Menge schwer durchführbar.

Um komplementär ausschlussreiche Aussagen über die Kinetik der Photodegradation zu treffen, bedarf es den Einsatz weiterer Untersuchungsmethoden (wie z.B. SNOM od. Konfokal-Fluoreszenzmikroskopie), die im Bereich der Einzelmolekülaufösung arbeiten. Mit den Emissionszeitspuren von einzelnen Molekülen sollte es möglich sein, die beim Bleichprozess entstehenden chemischen Reaktionsprodukte zu identifizieren und zu analysieren.

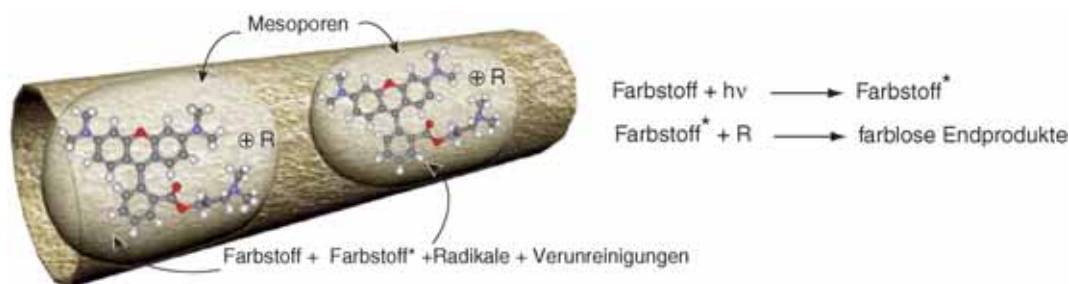


Abb. 6.5.: Links: Verteilungsmodell der Rhodamin BE50-Moleküle innerhalb der im $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kanal induzierten Defektporen. Rechts: Beteiligte chemische Reaktionen in Anwesenheit der Radikale.

6.1.2. Photostabilität von $\text{AlPO}_4\text{-5}$ /Oxazin 1-Kompositen

Analog zu den $\text{AlPO}_4\text{-5}$ /RhBE50-Kompositen, wurde die Photostabilität von mit Oxazin 1 beladenen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristallen untersucht. Auch in diesem Fall haben sich die Messungen nur auf Kristalle, bei denen Lasertätigkeit nachgewiesen wurde, beschränkt. Wie bereits im Abschnitt 5.2.2 erwähnt, ist Lasertätigkeit bei diesen Kompositen nur bei einer nominell Oxazin 1-Beladungskonzentration von 0.025 mmol beobachtet worden.

In Abbildung 6.6 ist das Bleichverhalten eines $\text{AlPO}_4\text{-5}$ /Oxazin 1-Kristalls der Schlüsselweite 16 μm mit einer Oxazin 1-Konzentration von 0.025 mmol dokumentiert. Bei einer Daueranregung von 500 s mit 532 nm wurde aus einer Messreihe von 100 Spektren im Abstand von 5 Sekunden mit je 0.05 Sekunden Integrationszeit, die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzmaxima hergeleitet. Auch hier folgt der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzdegradation (Diagramm a) einem Zweier-Exponentialzerfallsgesetz mit einer schnellen ($\tau_S = 28$) und langsamen ($\tau_L = 221$) Zerfallskonstante. Dies ist ein Hinweis darauf, dass im Komposit Oxazin 1 in zwei fundamental verschiedene Umgebungen vorkommt. Die eine Umgebung stellt das reguläre $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Porensystem dar und wirkt stabilisierend auf die Farbstoffmoleküle. Die andere Umgebung, die aus großen Defektporen (Mesoporen) besteht, bietet weniger Schutz für die Chromophoren. Weiterhin führt die Daueranregung zu einer Temperaturerhöhung innerhalb der Wirtsmatrix. Dadurch nimmt die Mobilität der eingebetteten freien Radikale zu. Durch die erhöhte Mobilität nimmt die Wahrscheinlichkeit der photochemischen Degeneration des Farbstoffs durch ein freies Radikal zu.

Um die Erholung der Fluoreszenz erfassen zu können, wurde direkt nach dem Bleichen eine zweite Messreihe aus 25 Spektren im Abstand von 5 Minuten (Belichtungspause) mit je 0.05 s Integrationszeit gestartet. Aus dem Diagramm (c) kann entnommen werden, zu welchen Zeitpunkten die Pumpstrahlung eingebracht wurde. Offenbar erholen sich nicht alle Farbstoffmoleküle, ein Teil von etwa 40 % scheint durch die Bleichstrahlung irreversibel geschädigt zu sein. Es ist anzunehmen, dass die irreversibel geschädigten Moleküle sich in größeren Fehlerporen befinden müssen. Diese Annahme ist kompatibel mit den im Kapitel 4 vorgestellten Ergebnissen der polarisationsabhängigen Transmission und der Doppelbrechung. Die Erholung der Fluoreszenz konnte trotz längeren Belichtungspausen (siehe Abb. 6.7) in keinem weiteren Kristall beobachtet werden. Dies führt zu der Annahme dass es innerhalb der regulären Kanalporen des $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristalls Diffusionsprozesse stattfinden, die nach und nach für ein weiteres Beleben der Fluoreszenz sorgen. Dies erklärt auch die beobachtete Streuung der Messdaten bei der Erholung.

Das Bleichen der Fluoreszenz wirkt sich auch auf die Transmissionsspektren der Kristalle aus. In Diagramm (d) ist dargestellt, wie der Bleichprozess die Farbstoff-Absorptionsbande für s-polarisiertes Licht bei 650 nm zum Verschwinden bringt. Da s-polarisiertes Licht nur Rückschlüsse auf das Verhalten der ungeordneten Moleküle zulässt und nicht mit parallel zu den Kanälen (c-Achse) orientierten Molekülen wechselwirkt, muss das Anwachsen der s-polarisierten Transparenz durch das Wegbleichen von ungeordneten Molekülen bewirkt werden. Bei der p-Polarisation bewirkt das Bleichen nach 500 Sekunden Daueranregung eine Abnahme der Absorption bei 650 nm, was zu erwarten ist. Die Zunahme der Absorption im blauen Spektralbereich ist ein Hinweis auf kürzere Molekül-Bruchstücke, die beim

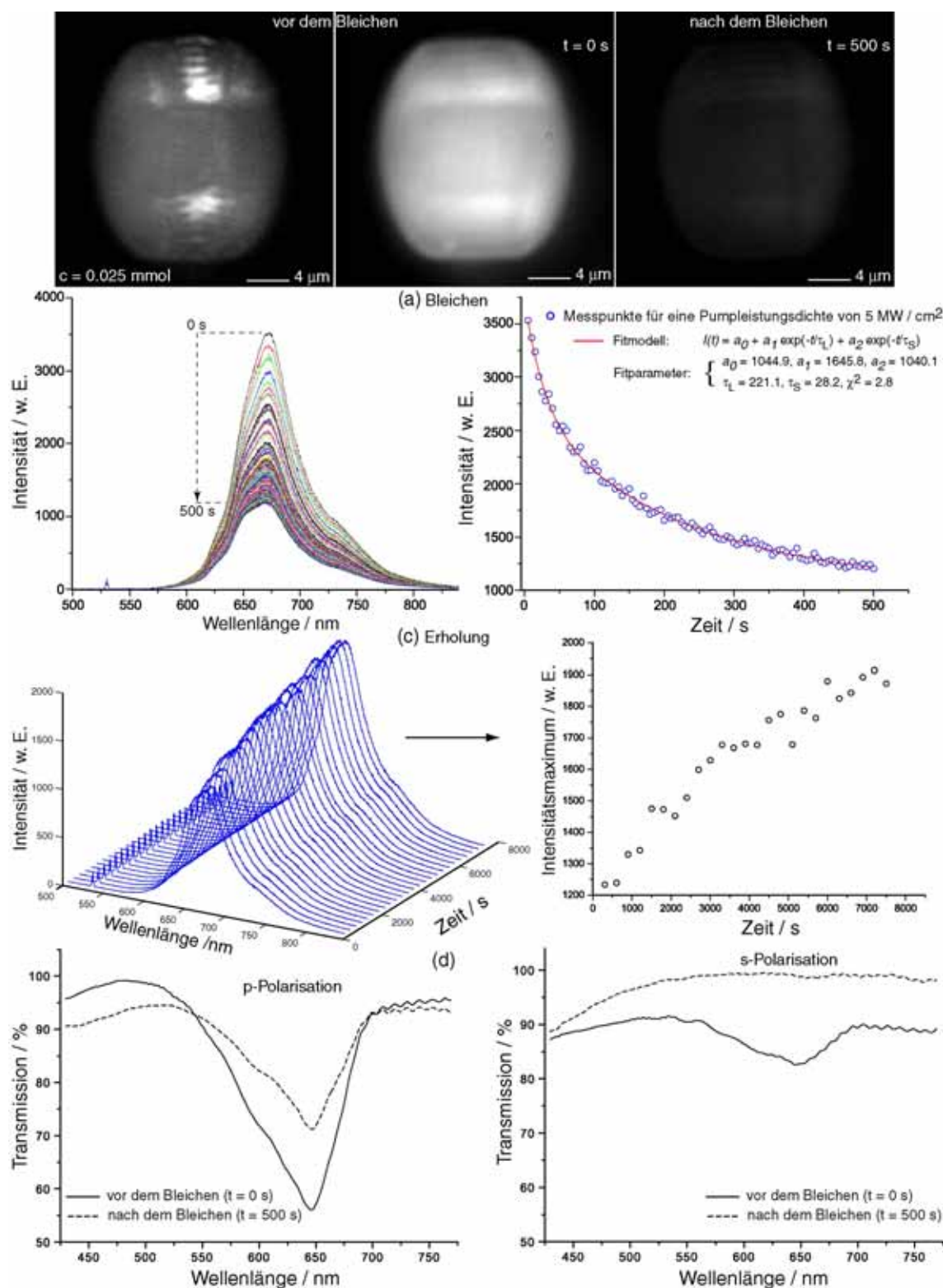


Abb. 6.6.: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzemission eines $\text{AlPO}_4\text{-5/Oxazin 1}$ -Kristalls ($\text{SW} = 16 \mu\text{m}$) bei Daueranregung mit 532 nm. Oben: Bilder der Fluoreszenzdegenerierung nach verschiedenen Bestrahlungszeiten. (a) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz bei einer konstanten Bestrahlungsintensität von 5 MW/cm^2 . Die Abnahme der Fluoreszenz-Intensität durch Photobleichen lässt sich durch einen Zweier-Exponentiellerfall beschreiben. (b) Messung der Fluoreszenzerholung direkt nach dem Bleichen. (d) Vergleich der Transmissionsspektren vor und nach dem Bleichen für parallel und senkrecht zur c-Achse polarisierter Anregung.

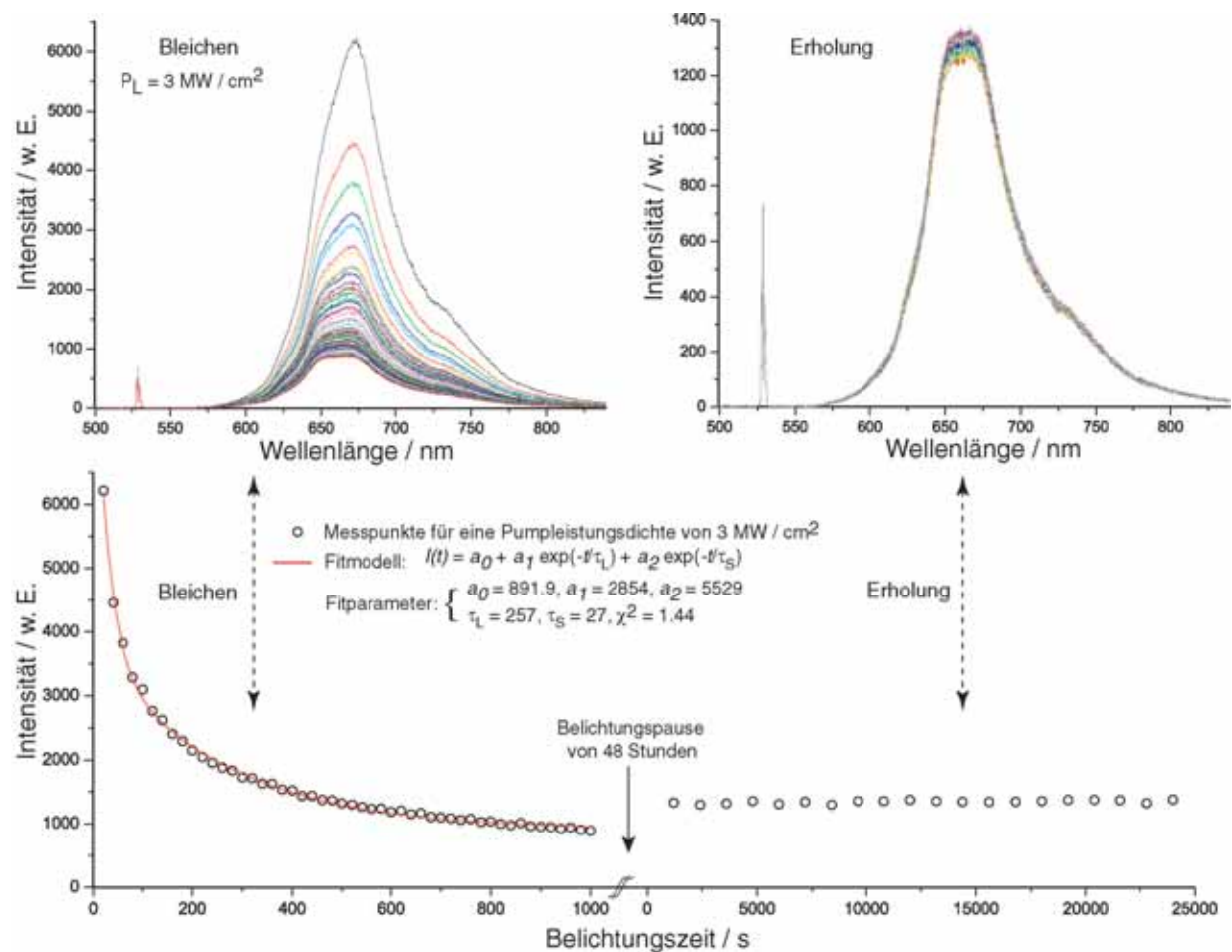


Abb. 6.7.: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzdegeneration und Messung der Erholung eines $\text{AlPO}_4\text{-5/Oxazin 1}$ -Kristalls ($\text{SW} = 16 \mu\text{m}$) bei einer Pumpleistungsdichte von 5 MW/cm^2 . Links: Die erste Fluoreszenz-Messreihe (100 Spektren bei Daueranregung) stellt das Bleichen dar. Rechts: Erholungsmessreihe aus 25 Spektren im Abstand von 20 Minuten. Selbst nach einer Belichtungspause von 48 Stunden konnte keine Fluoreszenz-Regeneration registriert werden.

Bleichen entstanden sind.

Um den Einfluss der Pumpleistung auf den zeitlichen Verlauf der Farbstoffdegeneration beurteilen zu können, wurde bei den Fluoreszenz-Messreihen von ausgewählten Kristallen gleicher Farbstoffkonzentration, die Laserleistung variiert. Diagramm (a, b) von Abbildung 6.8 zeigt ein Beispiel der zeitlichen Fluoreszenz-Entwicklung eines $\text{AlPO}_4\text{-5/Oxazin 1}$ -Kristall unter einer Pumpstrahlungsflussdichte von 0.5 MW/cm^2 und 5 MW/cm^2 . Deutlich ist die geringe Steilheit der Fluoreszenz-Degradation bei 0.5 MW/cm^2 . In einem zweiten Beispiel wurde die Abhängigkeit des Photobleichens von der Laserleistung an vergleichbar großen Kristallen untersucht. Auch hier lässt sich deutlich eine Beschleunigung der Fluoreszenz-Degenerierung bei wachsender Pumpleistung erkennen.

Diese Abhängigkeit der Pumpleistung vom Bleichprozess war zu erwarten, denn eine Zu-

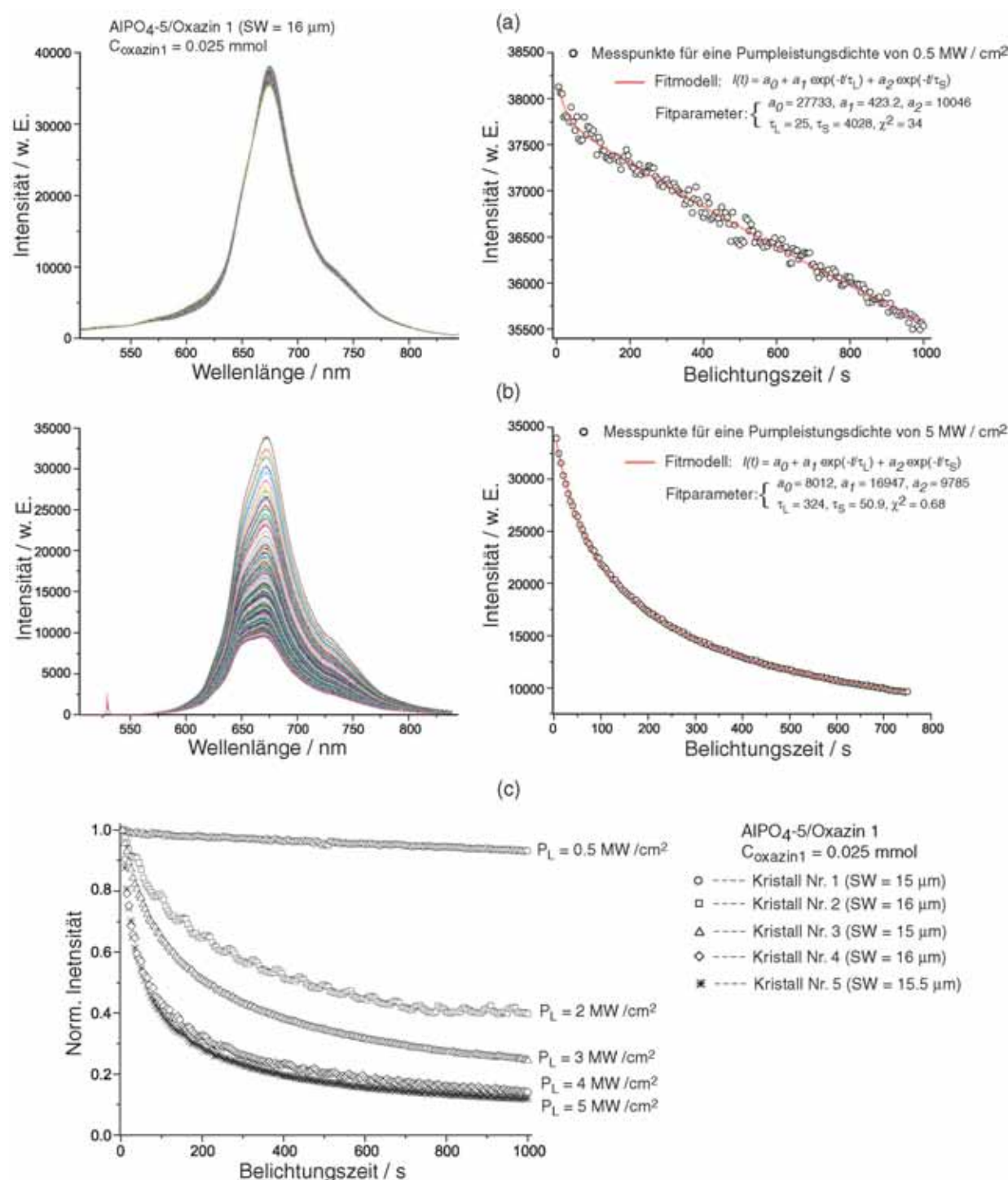


Abb. 6.8.: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzemission für unterschiedliche Pumpleistungsdichten: (a, b) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzemission für einen $\text{AlPO}_4\text{-5/Oxazin 1}$ -Kristall ($c_{\text{Oxazin1}} = 0.025 \text{ mmol}$, $\text{SW} = 16 \mu\text{m}$) bei einer Pumpstrahlungsflussdichte von 0.5 MW/cm^2 und 5 MW/cm^2 . (c) Zeitlicher Fluoreszenzdegenerierungs-Verlauf von fünf vergleichbar großen Kristallen für verschiedene Laserleistungen. Bei geringer Pumpleistung verläuft der Degenerationsprozess langsamer als bei höheren Laserleistungen.

nahme der Laserleistung führt zu einer Temperaturerhöhung der Matrix und damit zu einer Erhöhung der Mobilität der eingebetteten freien Radikale und Farbstoffmoleküle. Somit nimmt die Wahrscheinlichkeit für die photochemische Degenerierung zu.

Es ist aber nicht auszuschließen, dass die Photostabilität auch vom Dissipationsvermögen der AlPO-Wirtmatrix abhängt. Ein geringes Dissipationsvermögen kann zu lokalen Temperaturerhöhungen führen, so dass die durch strahlungslose Übergänge freigesetzte Energie nicht schnell genug abgeführt werden kann [148]. Der Anteil der abzuführenden Energie nimmt zu, wenn die Farbstoffmoleküle weiter mit dem Pumplaser belastet werden, so dass diese in einen der oberen elektronischen Anregungszustände übergehen. Dadurch erhöht sich dieser Anteil um die Energie, die zusätzlich abgegeben werden muss, um in den ersten elektronischen Anregungszustand zu relaxieren.

6.1.3. Photostabilität von $\text{AlPO}_4\text{-5}$ /Pyridin 2-Kompositen

In gleicher Weise zu den vorherigen Kompositen, konnte in keinem der untersuchten $\text{AlPO}_4\text{-5}$ /Pyridin 2-Kristallmorphologien eine deutliche Regenerierung der Fluoreszenz beobachtet werden. Wie schon im Abschnitt 4.2.1 erwähnt wurde, ist der Einbau von Pyridin 2-Gastmolekülen in der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Wirtmatrix mit Störungen der Gitterstruktur verbunden. Dies liegt vor allem an den intensiven Wechselwirkungen zwischen den ionischen Pyridin 2-Molekülen und dem $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristallgitter. In Abhängigkeit von der Kristallmorphologie und -größe konnten unterschiedliche Emissionsverhalten beobachtet werden. So wurde an den äußerlich perfekt hexagonalen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ /Pyridin 2-Kristallen nur Fluoreszenz beobachtet, während sich im ungestörten mittleren Bereich mancher büschelartig verwachsener Kristalle Laseremission zeigte (Abb. 6.9).

Die Untersuchung der Photostabilität wurde hier am Beispiel eines büschelförmigen und prismenförmigen Kristalls durchgeführt. In Abbildung 6.10 ist der Bleichvorgang unter Daueranregung sowie die Messreihen der Fluoreszenz-Erholungsversuche bei Verschiedenen Belichtungspausen am Beispiel eines stabförmigen Kristalls dokumentiert. Insgesamt

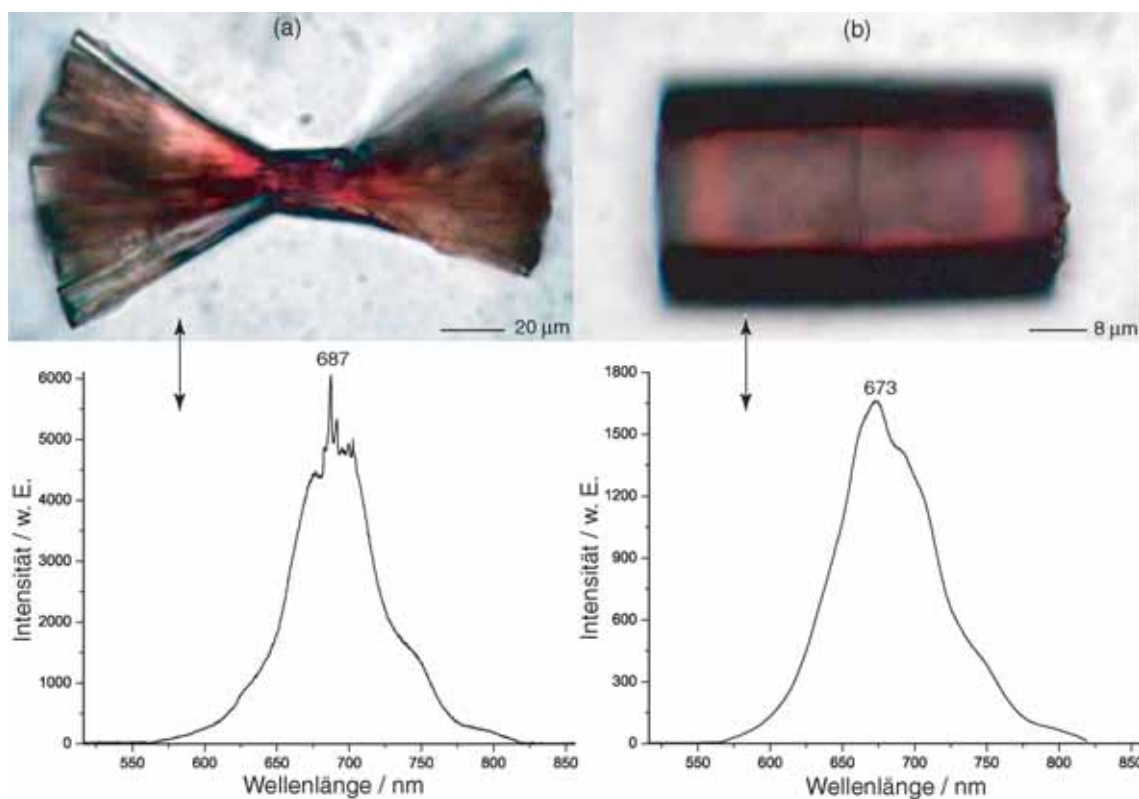


Abb. 6.9.: Durchlicht-Mikroskopbilder und zugehörige Emissionsspektren eines (a) Doppelpilzförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ /Pyridin 2-Kristall und (b) Zylinderförmigen Kristalls. Die intensiv rote Farbe der Kristalle und die Morphologiestörungen deuten auf eine hohe Beladungskonzentration und starken $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Pyridin 2- Wechselwirkungen auf.

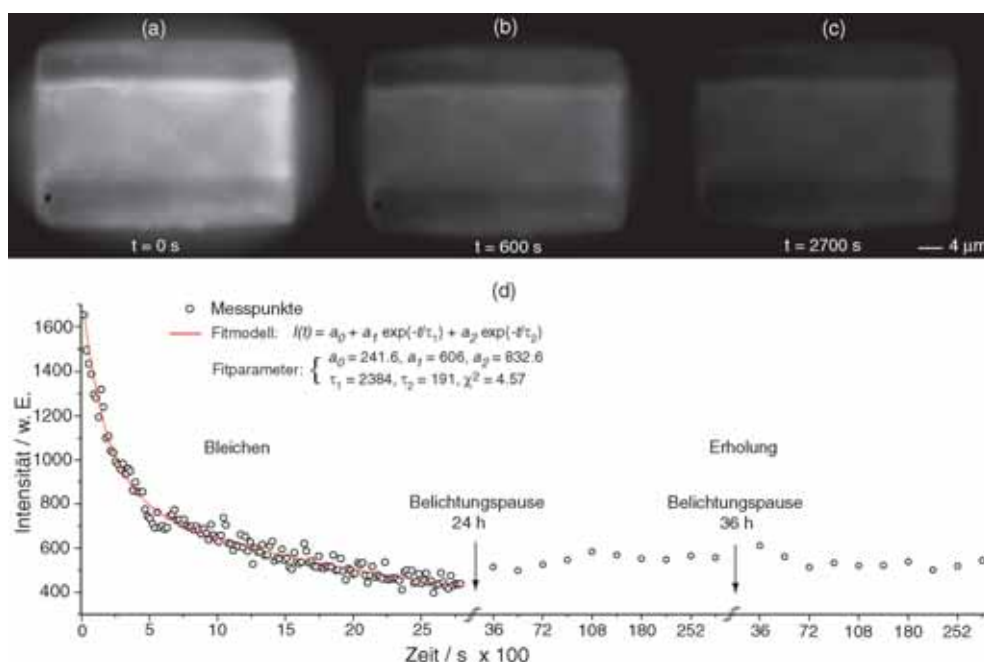


Abb. 6.10.: (a, b, c) Fluoreszenz-Mikroskopbilder eines stabförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ / Pyridin 2-Kristalls nach unterschiedlichen Bleichzeiten. (d) Links: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzemission bei einer Daueranregung von 46 Minuten. Der Verlauf der Fluoreszenzdegeneration wurde mit einer Zweixponential-Modellfunktion gefittet. Mitte: erste Messreihe der Fluoreszenzerholung nach 24 Stunden Belichtungspause. Rechts: zweite Messreihe der Fluoreszenzerholung nach 36 Stunden Belichtungspause.

wurden bei diesem Kristall 14 Stunden lang Erholungsmessreihen durchgeführt, ohne dabei eine deutliche Regenerierung der Fluoreszenz zu messen. Bei vielen der untersuchten stabförmigen Morphologien, ließen sich weder Laseremission noch eine effiziente Fluoreszenzaktivität anregen, obwohl diese eine von außen perfekte Morphologie aufweisen. Anhand der REM- und Kontrastmikroskopie-Untersuchungen konnten jedoch Anomalien in der inneren Kristallstruktur ausgemacht werden, die offensichtlich zu einem Stau der Farbstoffmoleküle innerhalb der Kanäle führen können. Infolgedessen steigt die Wahrscheinlichkeit der Fluoreszenzlöschung durch Farbstoff-Aggregationsbildung.

Bei dem büschelförmigen Kristall (Abb. 6.11), bei dem vor dem Bleichen Laseremission beobachtet wurde, entstand infolge der Farbstoffdegradation eine spektrale Verschiebung der Fluoreszenz um 7.6 nm . Dieser Shift der Fluoreszenz ist ein Hinweis auf die hohe Farbstoffbeladung der Kristalle, die mit starken Gast-Gast-Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Pyridin 2-Moleküle verbunden ist.

Die hohe Konzentration in der Kristallmitte und die anisotrope Ausrichtung der Pyridin 2 -Übergangsdipolmomente entlang der kristallographischen c-Achse kann zu einer Verringerung der Abstände zwischen den Farbstoffmolekülen führen, was Fluoreszenz-Quenchprozesse durch Energieübertragung über Reabsorption der Emission oder strahlungslose Deaktivierung nach dem Förster-Mechanismus bewirken kann.

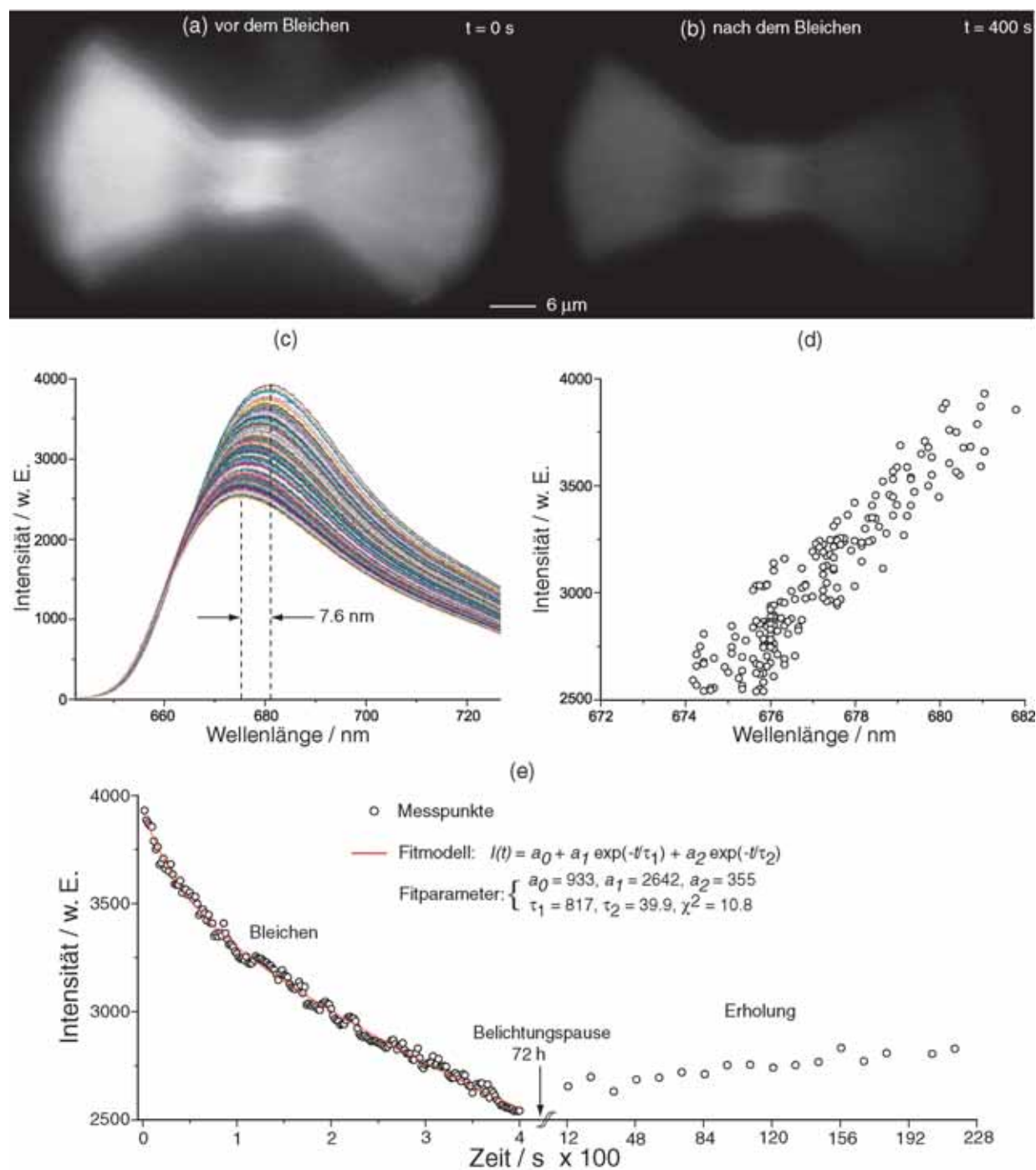


Abb. 6.11.: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzemission eines mit Pyridin 2 beladenen $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kristalls. (a, b) Vergleich der Fluoreszenzbilder vor und nach dem Bleichen. (c) Entwicklung der Emission bei 400 Sekunden Daueranregung mit 532 nm. (d) Spektrale Entwicklung des Fluoreszenzmaximums beim Bleichen. Vor und nach dem Bleichen entsteht eine spektrale Verschiebung von 7.6 nm. (e) Links: Zeitliche Entwicklung des Fluoreszenzmaximums während des Bleichvorgangs. Rechts: Fluoreszenzerholung nach einer Belichtungspause von 72 Stunden.

6.1.4. Photostabilität von $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kompositen

$\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristalle unterscheiden sich je nach Syntheseverfahren (Mikrowellensynthese od. Hydrothermalsynthese) nach tonnenförmigen und stabförmigen Morphologien. Nur bei letzteren konnte Laseremission angeregt werden. Die Untersuchung der Photostabilität bei den tonnenförmigen Kristallen ergab ein ähnliches Verhalten wie bei den vorherigen Kompositen. Abbildung 6.12(d) zeigt den zeitlichen Degenerations- und Erholungsverlauf eines tonneförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristall bei der Anregung mit 532 nm. Selbst nach 48 Stunden Belichtungspause, in der der Kristall in Dunkelheit aufbewahrt wurde, ist keine Fluoreszenzregenerierung zu verzeichnen.

Die Photostabilitätsuntersuchungen bei den stabförmigen hexagonalen Morphologien, wurden nur bei den Kristallen, die Laseremission aufweisen, durchgeführt. Im Gegensatz zu den vorherigen Farbstoff-Kompositen, scheint der Photodegradationsprozess bei manchen stabförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristallen reversibel zu sein. So wurde bei einigen Kristallen

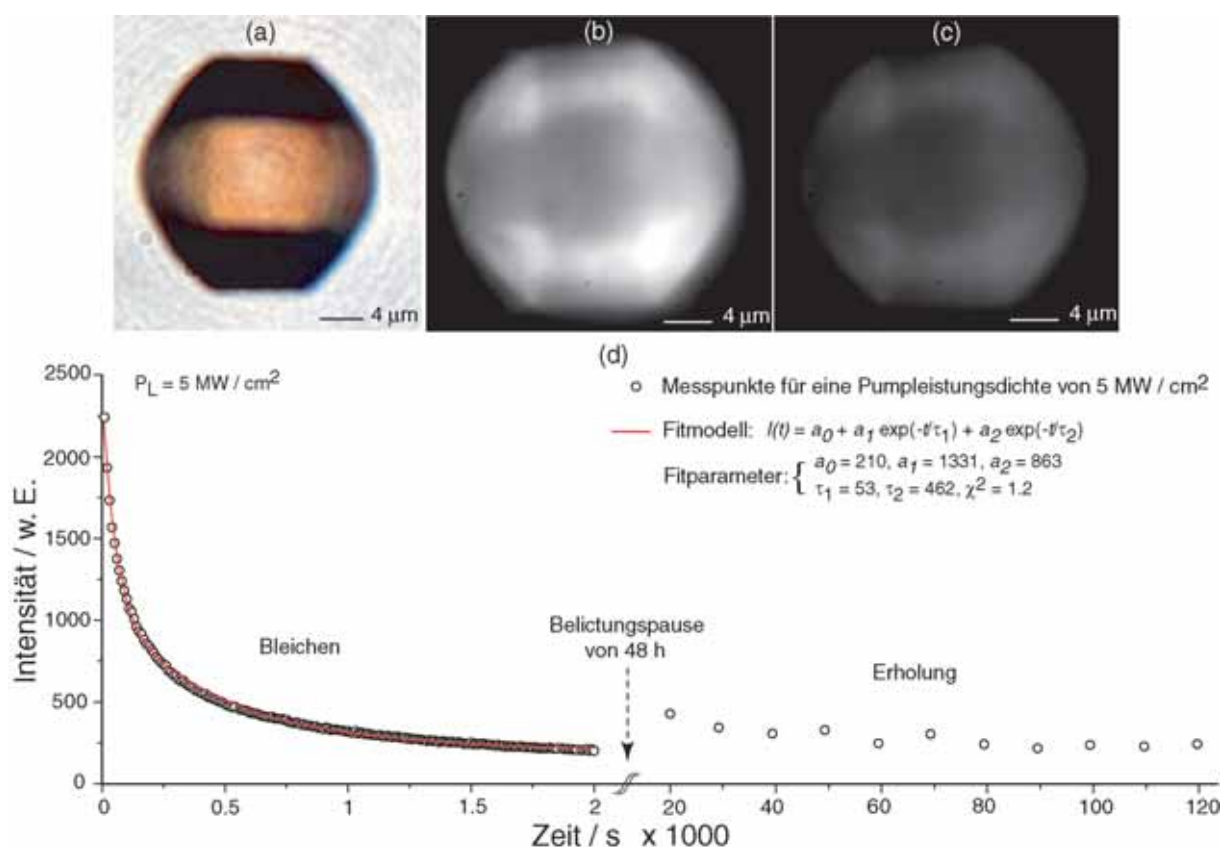


Abb. 6.12.: (a) Durchlichtaufnahme eines tonnenförmigen $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristalls, an dem die Fluoreszenzstabilität bei 532 nm und einer Pumpleistungsdichte von 5 MW/cm^2 untersucht wurde. (b, c) Mikroskopbilder der Fluoreszenz vor und nach dem Bleichen. (d) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzdegenerierung und Erholung. Selbst nach 48 Stunden Belichtungspause konnte keine Zunahme der Fluoreszenz beobachtet werden.

bereits nach 24 Stunden Belichtungspause eine zeitweise komplette Erholung der Emission festgestellt. Bei anderen Kristallen hingegen konnte nur eine geringe, bzw. keine, Erholung gemessen werden. Obwohl die Untersuchungen auf perfekte Kristallmorphologien derselben Synthese beschränkt wurden, zeigen diese unterschiedliches Verhalten bei den Photostabilitätsmessungen.

Abbildung 6.13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Emissionsdegenerierung bzw. Erholung an einem $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristall. Bei diesem Kristall wurde der Bleichvorgang von Anfangszustand der Laseremission bis hin zur Fluoreszenz bei Daueranregung mit 532 nm verfolgt. Direkt danach wurde das Auslesen der Emissionserholung in regelmäßigen Belichtungspausen verfolgt. Aus dem Vergleich der Spektren lässt sich deutlich eine Emissionsregeneration von über 50 % erkennen.

Ein weiteres Beispiel der Fluoreszenzerholung zeigt Abbildung 6.14. Bei dieser Messung wurde bei einem ersten Belichtungsvorgang die Laseremission ausgebleicht, so dass nur noch Fluoreszenz zu sehen war. Danach wurde der Kristall 45 Minuten lang einer Dauerbestrahlungsflussdichte von 5 MW/cm^2 ausgesetzt und anschließend die Erholung in Belichtungszeitintervallen von 46 min aufgezeichnet. Hier wird deutlich die komplette Fluoreszenzregeneration beobachtet. Für die jeweiligen Fluoreszenzverläufe wurden ausgleichende Fitmodell-Kurven aus Exponentialfunktionen verwendet. Hierbei folgen die Messpunkte des Fluoreszenzzerfalls beim Bleichen mit guter Übereinstimmung einem doppelten Exponentialgesetz, während der Erholungsverlauf nur unbefriedigend mit diesem Fit-Modell zu beschreiben ist.

In weiteren Untersuchungen der Umkehrbarkeit des Photobleichens wurde festgestellt, dass die Kinetik der Erholungsmessreihen sich von Kristall zu Kristall unterscheidet und keinesfalls durch eine einfache Wachstums-Dynamik zu beschreiben ist. Wie aus den Erholungsmessungen in Abbildung 6.15 zu entnehmen ist, zeigen die Bleichverläufe der drei Kristalle eine gute Übereinstimmung mit einem doppelten Exponentialzerfalls-Gesetz, hingegen zeigen ihre unterschiedlichen Erholungsverläufe eine Dynamik, die nicht mit exponentiellen Ausgleichkurven zu beschreiben ist. Des Weiteren erweist sich der Erholungsmechanismus als ein langsamer Prozess.

Die Fluoreszenzdegradation von DCM wurde bis heute nur in Lösungen untersucht und ist in zahlreichen Publikationen kontrovers diskutiert. Während die einen Autoren [149] den biexponentiellen Fluoreszenzzerfall auf die cis-trans Photoisomerisation von DCM (siehe A.1) zurückführen, wird diese bei anderen Autoren mit TICT²-Zuständen im Trans-DCM begründet [150, 151, 152]. In den hier untersuchten Kristallen findet die trans-cis-Isomerisierungsreaktion schon bei Einwirkung von Tageslicht in der Gelsynthese statt, so dass nach der Kristallisation lediglich nur die trans-Konformation in den $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kanälen existieren sollte. Diese Behauptung wird von der im Abschnitt 4.2.3 gemessenen, kleinen Doppelbrechungsänderung Δn vor und nach dem Bleichen unterstützt. Daraus zieht man den Schluss, dass eine Transformation durch einen Umklappprozess (Photoisomerisation) der Farbstoffmoleküle innerhalb der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Kanäle beim Bleichen unwahrscheinlich erscheint. Da die DCM-Moleküle Substituenten mit Elektronendonoren (Dimethylamino-

²Twisted Internal Charge Transfer

Gruppe) und Elektronenakzeptor (Dicyano-Gruppe) besitzen, scheint hier das Quenchen der Fluoreszenz auf der Basis des TICT-Prozesses wahrscheinlicher zu sein.

Die Tatsache, dass bei vielen der untersuchten $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristallen sich nur einige teilweise erholen und nur wenige davon eine komplette Regenerierung der Fluoreszenz zeigen, führt zu der Feststellung, dass der Ausheilmechanismus auf Farbstoff-Diffusionsprozesse

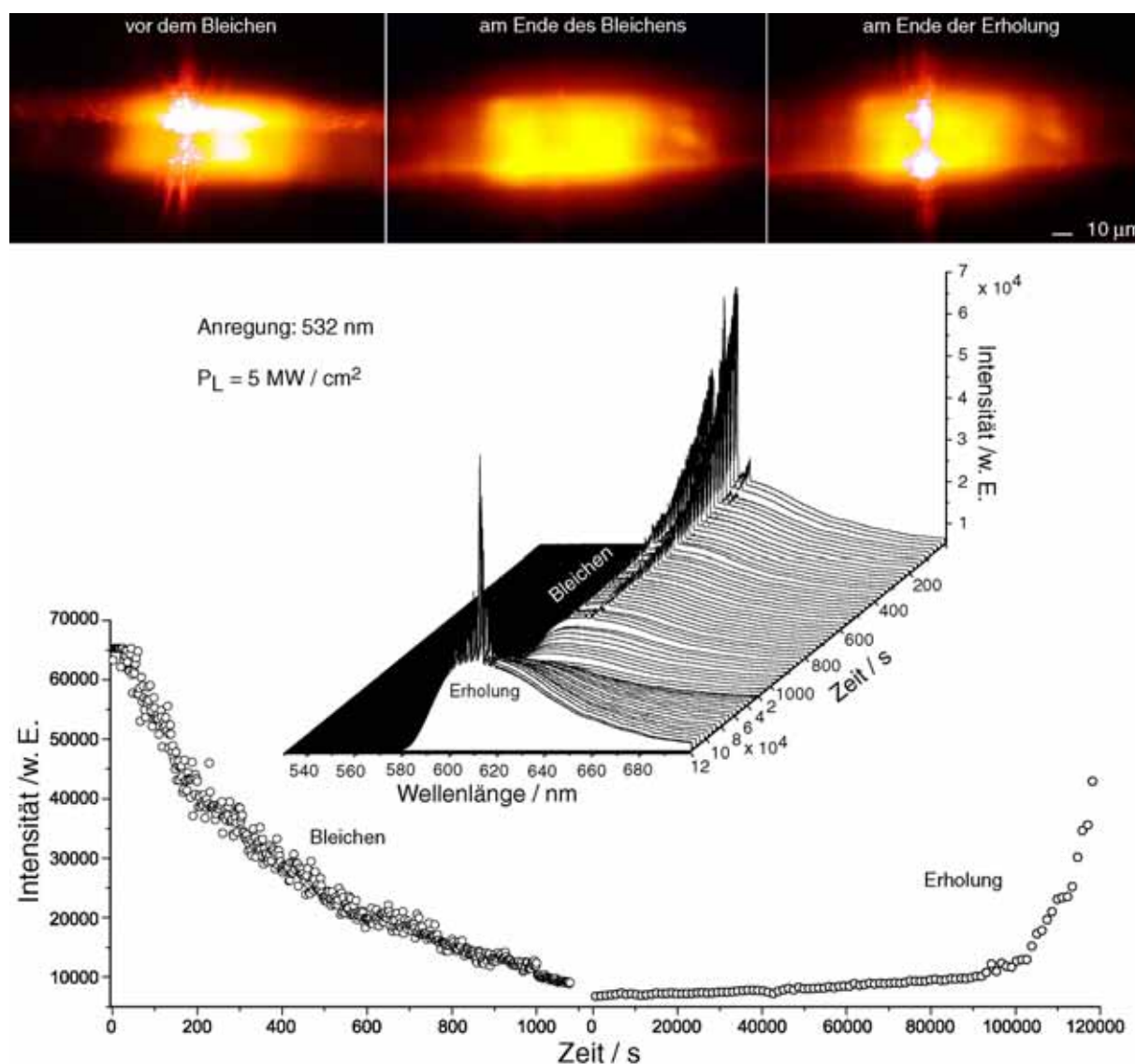


Abb. 6.13.: Zeitliche Entwicklung der Emission eines $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristalls ($\text{SW} = 40 \mu\text{m}$) bei einer Pumpleistungsdichte von $5 \text{ MW}/\text{cm}^2$. Oben: Vergleich von ausgewählten Mikroskopbilder der Emission vor und nach dem Bleichen sowie am Ende der Erholung. Mitte: Dreidimensional-Darstellung der Bleich- und Erholungsmessreihen. Unten: Zeitliche Entwicklung der Emission beim Bleich- und Erholungsvorgang. Nach langen Pausen (20 min) zwischen den kurzen Belichtungszeiten (25 ms), lässt sich eine Emissionserholung von mehr als 50 % von der Anfangsemission verzeichnen.

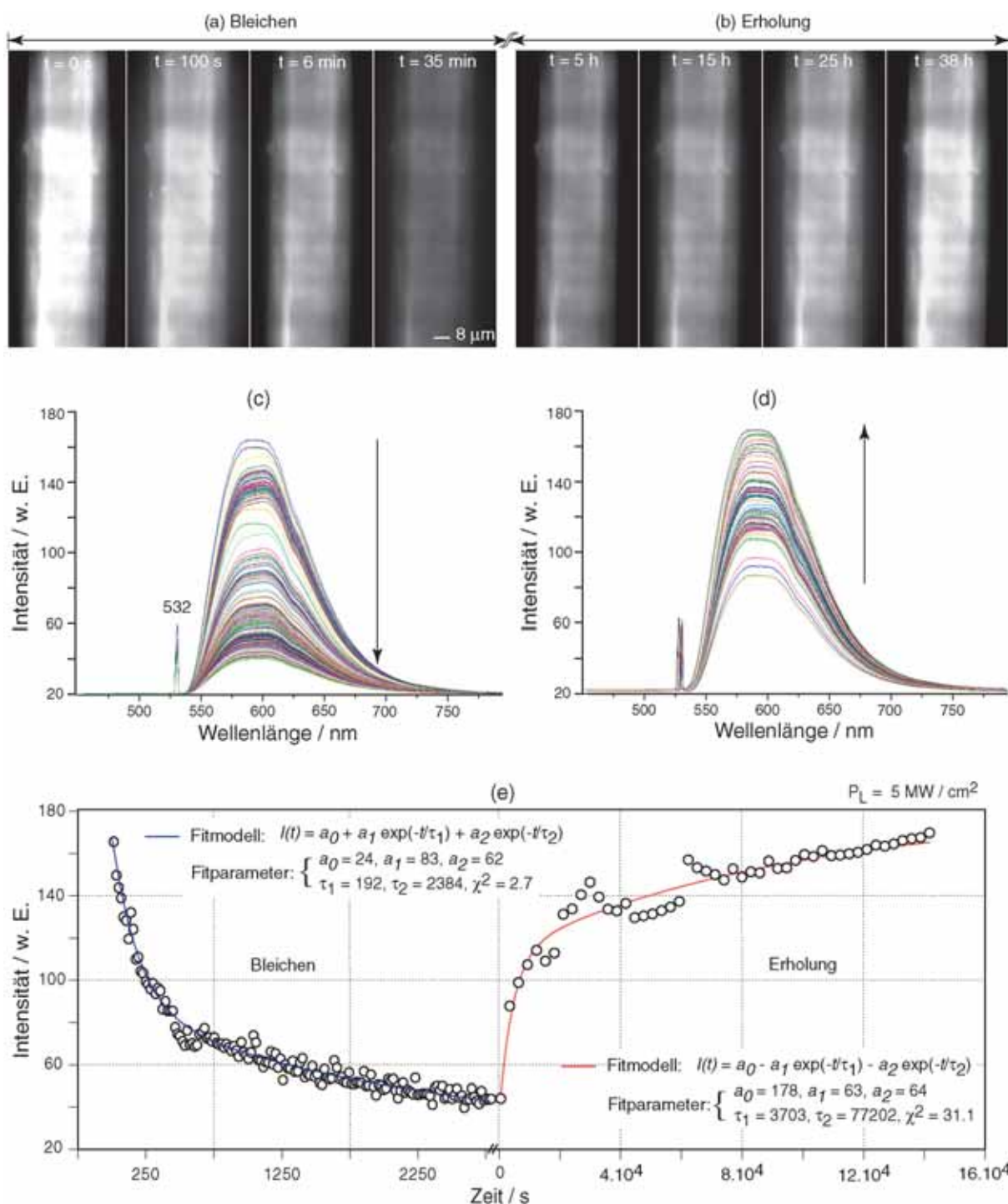


Abb. 6.14.: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzemission eines AlPO₄-5/DCM-Kristalls (SW = 35 μm). (a) Ausgewählte Bilder der Fluoreszenzdegeneration nach unterschiedlichen Bleichzeiten. (b) Ausgewählte Bilder der Fluoreszenzregeneration während der Erholungsmessung. (c, d) Entwicklung der Fluoreszenzspektren während des Bleich- bzw. Erholungsvorgang. Die Abnahme bzw. Zunahme des Fluoreszenzsignals ist jeweils durch Pfeile angedeutet. (e) Dargestellt sind die aus (c) und (d) abgeleiteten Verläufe des Fluoreszenzmaximums als Funktion der Bestrahlungszeit, die Fit-Anpassung mit einem biexponentiellen Zerfallsmodell sowie die optimalen Fit-Parameter und Residuen. Der Verlauf der Fluoreszenzdegeneration genügt einem biexponentiellen Zerfallsgesetz. Hingegen ist die Anpassung der Erholungsmessdaten mit Doppeltexponential-Fitfunktionen schlechter.

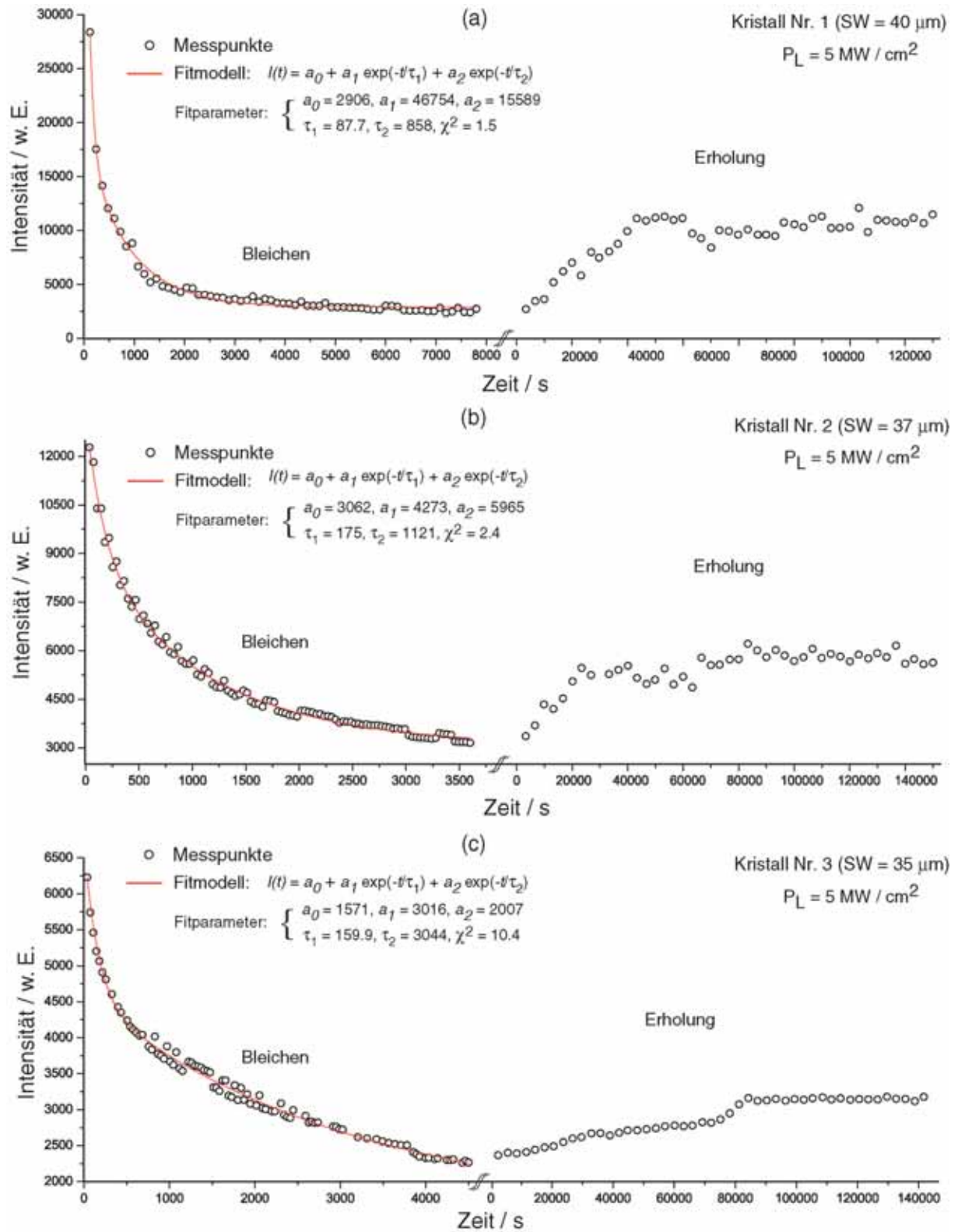


Abb. 6.15.: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzdegenerierung und Erholung von drei $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristallen der Schlüsselweite 40 μm , 37 μm und 35 μm . Bei allen drei Kristallen folgt die Abnahme des Fluoreszenzsignals einem biexponentiellen Zerfallsmodell. Der Fluoreszenzverlauf bei der Erholung ist von Kristall zu Kristall unterschiedlich und kann nicht durch doppel-exponentielle Fit-Funktionen angepasst werden. Die Anregung mit 532 nm erfolgte bei einer Pumpleistungsdichte (P_L) von 5 MW/cm^2 .

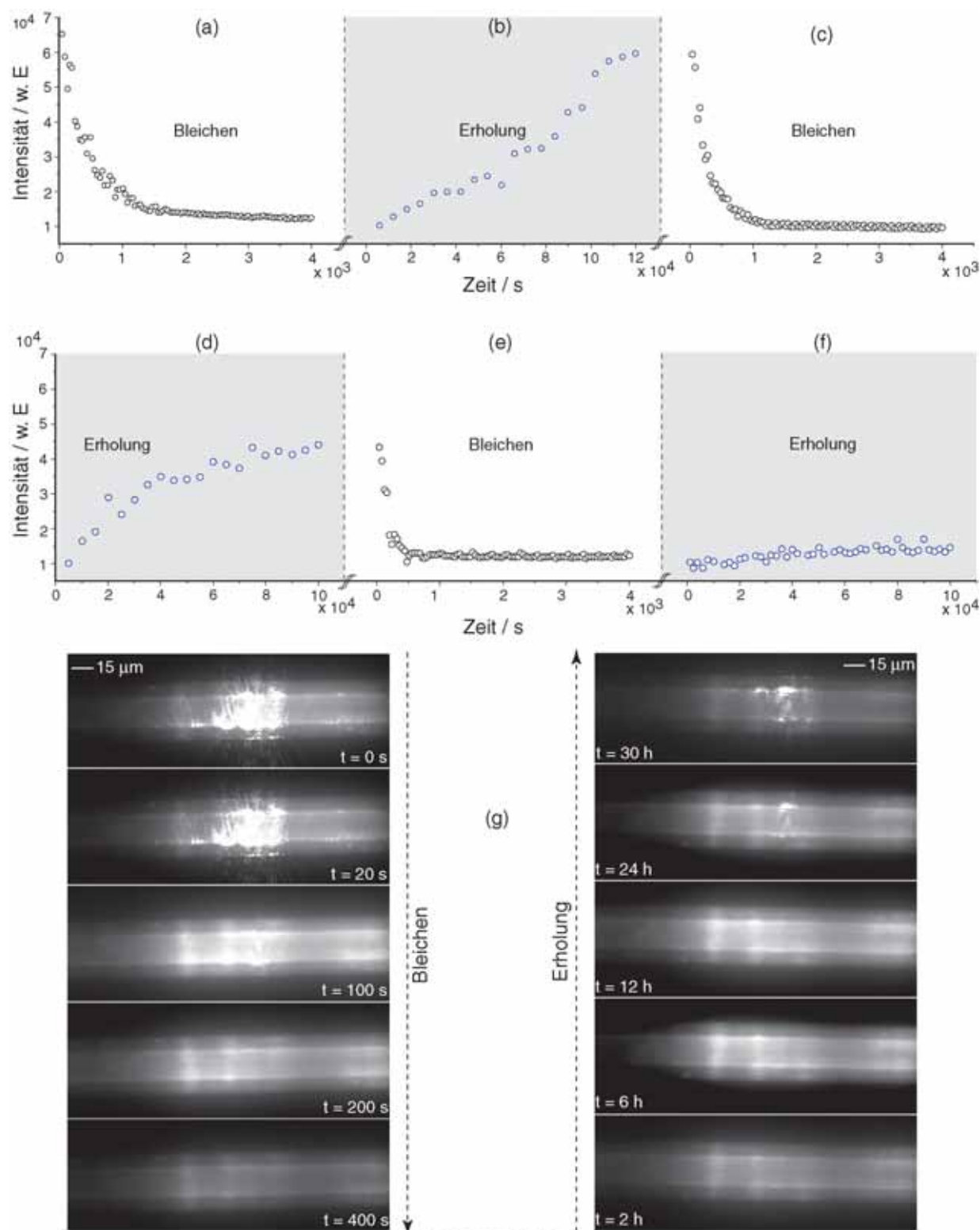


Abb. 6.16.: Zeitliche Entwicklung der Erholungsemission eines $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristalls nach mehrmaligen Bleichen. Nach jedem Bleichvorgang (a, c, e) mit 532 nm Daueranregung wurde direkt danach die Emissionserholung (b, d, f) gemessen. (g) Moment-Aufnahmen der Emissionsdegenerierung und Erholung. Nach einer Dauerbestrahlungszeit von 400 s wechselt die Emission von Laseremission zur Fluoreszenz, die mit zunehmender Zeit ausbleicht. (b) Nach 30 Stunden Belichtungspause erholt sich der Kristall nach und nach bis zur Laseremission.

zurückzuführen sein muss. Durch das Bleichen nimmt die Fluoreszenz in dem Anregungsbereich ab, jedoch kommt es zu einer Erholung durch Diffusion ungebleichter Moleküle in das gebleichte Areal. Diese Annahme dadurch unterstützt, dass bei einigen Kristallen nach mehrmaligen Bleichzyklen keine Fluoreszenzregenerierung mehr einstellte. Abbildung 6.16 dokumentiert den Einfluss wiederholter Bleichvorgänge auf die Erholung an einem Kristall der Schlüsselweite $30\text{ }\mu\text{m}$. Wie aus den zeitlichen Fluoreszenzverläufen von Diagramm (f) zu sehen ist, lässt die Fluoreszenz-Erholung bei wiederholten Bleichvorgängen nach. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Messung an einem weiteren Kristall in Abbildung 6.17. Im Abschnitt 5.2.1 wurde gezeigt, dass eine Temperaturerhöhung der $\text{AlPO}_4\text{-5}$ -Wirtmatrix zu Diffusionsprozessen der Farbstoffmoleküle in den Kanälen führen kann, die sich durch eine Verkürzung der Erholungszeiten manifestiert.

Besonders bei den stabförmigen Kristallen, die eine unregelmäßige Farbstoffverteilung auf Kanallängen von bis zu $500\text{ }\mu\text{m}$ besitzen können, bewirkt die Anregung eine lokale Zerstö-

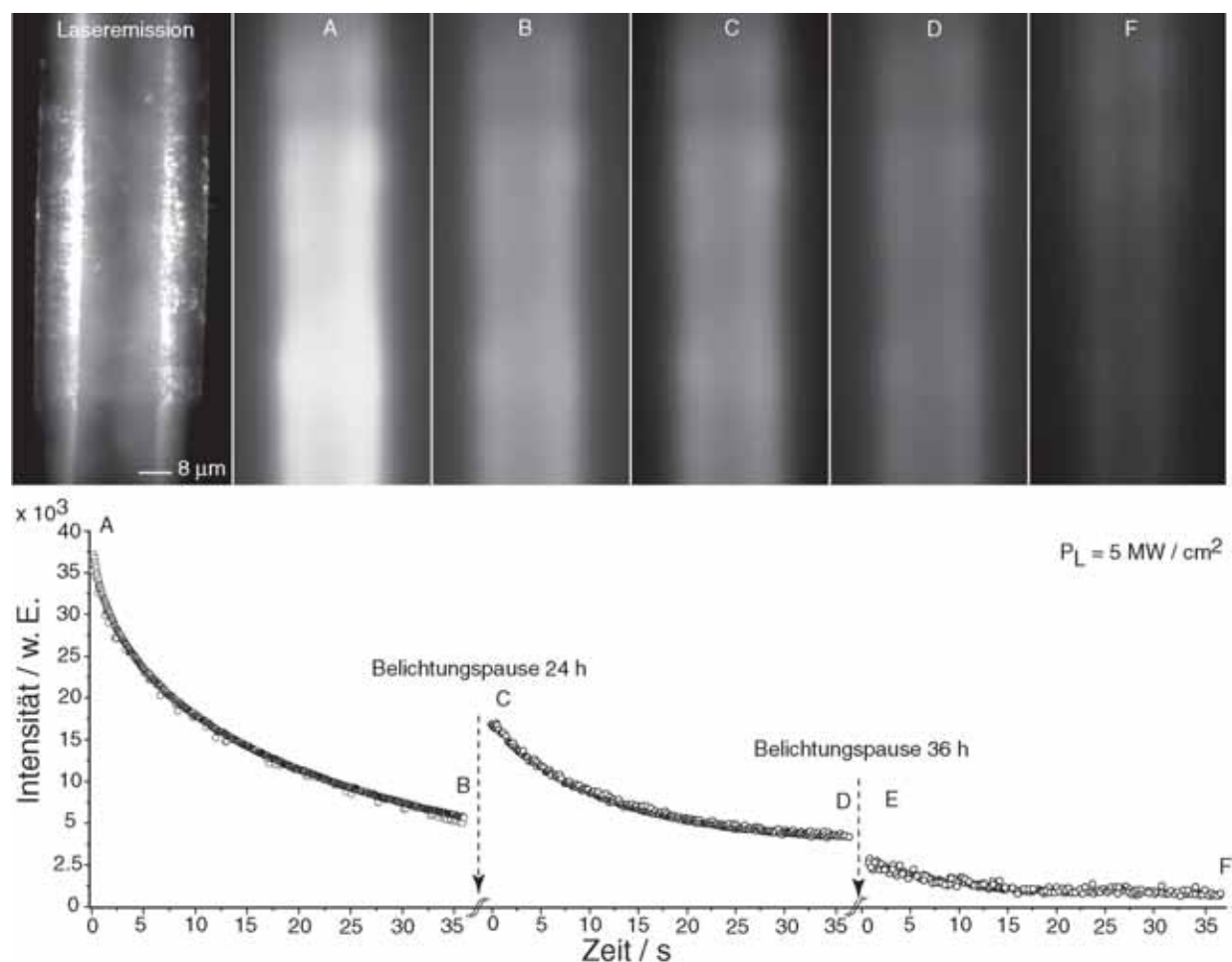


Abb. 6.17.: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzdegenerierung nach mehrmaligen Bleichvorgängen. Die Buchstaben weisen auf den entsprechenden Zeitpunkt des Bleichens hin, an dem die Fluoreszenzbilder aufgenommen wurden.

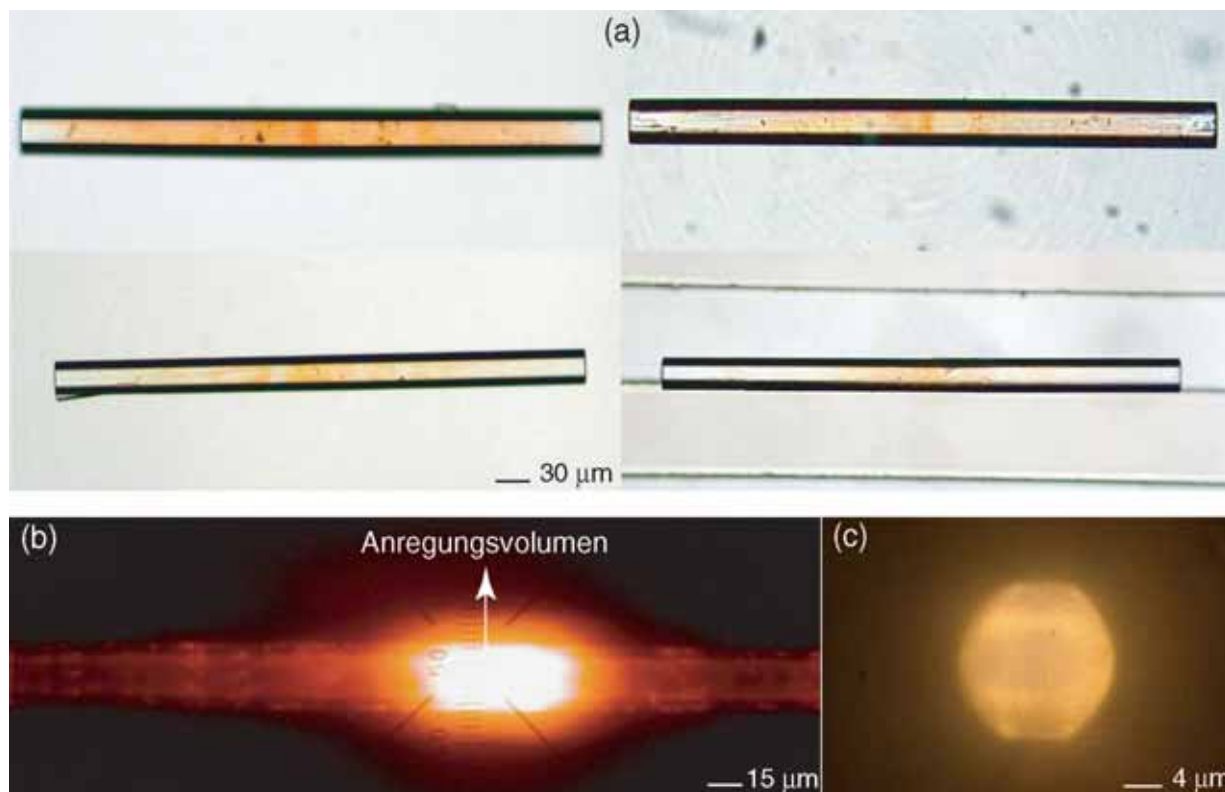


Abb. 6.18.: (a) Durchlicht-Mikroskopbilder von verschiedenen $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristallen derselben Synthese. Deutlich zu erkennen ist die unterschiedliche Farbstoffverteilung in den Kristallen. (b) Die Anregung der stabförmigen hexagonalen $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristalle ist auf ein kleines Emissionsgebiet beschränkt. (b) Im Falle der kleinen tonnenförmigen Kristalle überdeckt das Anregungsvolumen das gesamte Emissionsgebiet.

rung der Farbstoffmoleküle (Abb. 6.18) sowie eine Temperaturerhöhung der Wirtstruktur. Der resultierende Temperaturgradient innerhalb der Kanäle führt dazu, dass die außerhalb des Anregungsvolumens intakten Moleküle ins gebleichte Areal hineindiffundieren können.

Dass bei den tonnenförmigen Kristallen keine Fluoreszenz-Erholung gemessen konnte, liegt daran, dass das Anregungsvolumen vergleichbar ist mit den Dimensionen des Kristalls, so dass beim Bleichen die meisten der fluoreszierenden Moleküle zerstört werden. Der Diffusionsprozess leistet hier keinen positiven Beitrag zur Erholung.

Die Messung der zeitlichen Erholung direkt nach dem Bleichen ist hier ein Maß für die Mobilität der nicht ausgebleichten Farbstoffmoleküle. Diese ortsabhängige Intensität der Erholung ist proportional zur Farbstoff-Konzentration und lässt sich annähernd durch das 2. Ficksche Gesetz im nicht stationären Fall beschreiben.

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C(r,t) \quad (6.2)$$

mit D : Diffusionskoeffizienten, $C(r,t)$: Konzentration der ungebleichten Moleküle am Ort r und zur Zeit t .

Der Transportprozess innerhalb des Kristalls hängt nicht nur von der Farbstoffkonzentration und Temperatur, sondern auch von der Molekülgröße des diffundierenden Farbstoffs, der Porenstruktur der Wirtmatrix sowie von der Größe des ausgebleichten Volumens ab [154]. Eine hohe Fehlerporendichte, wie es bei den Pyridin 2- und Rhodamin BE50-Kristallen der Fall ist, kann den Erholungsprozess verlangsamen bzw. annihilieren. Dies erklärt die beobachteten unterschiedlichen Erholungskinetiken der Kristalle.

Eine genaue Untersuchung der Mobilitätsdynamik der eingebetteten DCM-Moleküle, erfordert eine absolute Kontrolle über die Parameter des zu bleichenden Volumen und kann nur durch andere experimentelle Verfahren, wie etwa die Konfokal-FRAP ³- oder FCS ⁴-Methode gewährleistet werden [153].

Wie schon in Kapitel 2 erwähnt wurde, können Photobleichprozesse durch Variation der Sauerstoffkonzentration oder Verwendung von Stabilisatoren verhindert werden. Aus Langzeitmessungen an einem $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristall in Stickstoff- und Luftatmosphäre, konnte jedoch keine signifikante Änderung der Photostabilität beobachtet werden [155]. Aufgrund der wenigen Daten und Erkenntnisse über das Adsorptionsverhalten der beladenen AlPO_4 -Kristalle, kann hier der Einfluss des Sauerstoffes auf die Photostabilität nicht definitiv ausgeschlossen werden. Dafür bedarf es in zukünftigen Untersuchungen der Kenntnis über die Poren-Zugänglichkeit der beladenen Kristalle durch Stickstoffadsorptionsisothermen.

³Fluorescence Recovery After Photobleaching

⁴Fluorescence Correlation Spectroscopy

7. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die optische Charakterisierung von farbstoffbeladenen Wirtskristallen auf Molekularsieb-Basis. Im Mittelpunkt des Interesses stand es, den Einfluss von intramolekularen und intermolekularen Wechselwirkungen auf die optischen Eigenschaften der Kompositmaterialien zu erforschen. Insbesondere sollte auch die Eignung dieser Materialien als Farbstofffestkörperlaser überprüft werden. Die aus diesen Untersuchungen resultierenden Erkenntnisse sollten als Grundlage dienen, um die Wirkungsweise der jeweiligen Farbstoffe beim Einsatz als aktives Medium in den Wirtskristallen zu verstehen und damit das Laserdesign zu optimieren.

Basierend auf diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist in nanoporösen Materialien verschiedene organische Farbstoffe einzubauen und aus solchen Kompositen Mikrolaser zu realisieren. Zur Charakterisierung der Komposit-Materialien kamen folgende Untersuchungsmethoden zum Einsatz:

- Rasterelektronenmikroskopie und Kathodoluminiszenz-Spektroskopie
- Fluoreszenzspektroskopie
- Polarisationsmikroskopie
- Einzel-Photonen-Detektion (TCSPC)

Die kombinierte Anwendung dieser Methoden lieferte Informationen über die Morphologie der Kristalle, den Einbau und die Anordnung der Gastmoleküle in den eindimensionalen Porensystemen der Wirtsstrukturen, sowie der Eigenschaften der emittierten Strahlung. Durch eine systematische Untersuchung der Kompositkristalle mit unterschiedlicher Anregungspolarisation wurde herausgefunden, dass diese doppelbrechende und dichroitische Eigenschaften besitzen. Aus den polarisationsabhängigen Absorptions- und Fluoreszenz-Messungen einzelner Kristalle konnten neue Erkenntnisse zur Lage des Übergangsdipolmomentes der Gastmoleküle bezüglich der Längsachse der Molekularsiebkanäle gewonnen und der Beladungsgrad bestimmt werden. Insbesondere durch orts aufgelöste Messungen der Absorption konnte die Inhomogenität der Farbstoffbeladung in großen Kristallen gezeigt werden. Das Doppelbrechungsverhalten einzelner Kristalle wurde erstmalig mit einem selbstentwickelten Messverfahren bestimmt, dessen Umsetzung auf dem Jones Matrizen-Formalismus basiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebene Lasertätigkeit in AlPO_4 -5-Kompositen erfolgt

in hexagonalen Ringresonatoren, in denen das erzeugte Licht durch totale interne Reflexion an den natürlichen Wachstumsflächen gefangen wird. Mit Hilfe einer selbstgebauten Spektroskopie-Messeinrichtung konnte erstmalig die Laseremission in den $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM-}$, $\text{AlPO}_4\text{-5/Oxazin 1-}$ und $\text{SAPO/Rhodamin BE50}$ -Kristallen nachgewiesen werden. Meines Wissens stellen diese Laser die kleinsten bisher realisierten Farbstofffestkörperlaser dar. Die charakteristischen Merkmale der Laseremission, wie Kohärenz und Laserschwelle, wurden bei allen Kompositkristallen bestimmt. Aus den Erkenntnissen der numerischen Simulationen der Feldverteilung in hexagonalen Mikrokavitäten und orts aufgelösten Messungen der Laseremission ließ sich zeigen, dass die Strahlung den Resonator an den Ecken verlässt und parallel zur angrenzenden Seitenflächen propagiert. Weiterhin wurde ein enger Zusammenhang zwischen Modendichte und Resonatorgröße festgestellt.

Mit Hilfe von Probenmanipulatoren und strukturierten Kristall-Trägersubstraten, ist es gelungen, den Annäherungsprozess zweier Mikrolaser kontrolliert durchzuführen und dabei die zeitlichen und räumlichen Eigenschaften der Laseremission aufzuzeichnen. Es konnte gezeigt werden, dass sich hexagonale Mikroresonatoren effektiv über ihre evaneszenten Felder koppeln lassen.

Die Photostabilität der Kompositkristalle wurde durch Bleich- und Erholungsmessungen aufgezeigt und die möglichen Degenerationsmechanismen unter Berücksichtigung des Umgebungsmediums vorgestellt. Die durch die Temperatur erzwungene schnelle Erholung der Laseremission und die Reversibilität der Fluoreszenz konnten auf Diffusionsprozesse der Farbstoffmoleküle zurückgeführt werden.

Durch Analyse der Fluoreszenz von Kristallen mit multichromophoren Farbstoffen konnten die verantwortlichen Mechanismen des Energietransfers identifiziert werden.

Neben der optischen Anregung der Komposit-Kristalle, wurden die Proben mit Elektronenbeschuss angeregt (Kathodoluminiszenz) und die resultierende Lumineszenz analysiert. Anhand von Kathodoluminiszenzbildern konnte die Annahme, wonach kleinere Farbstoffe besser in den Nanoporen ausgerichtet sind als größere, bestätigt werden.

Bei der Diskussion der Ergebnisse, deren quantitative Entstehung nur teilweise verstanden wurde, wurden mögliche Ursachen und Erklärungsmodelle aufgezeigt.

Vielversprechende Resultate für den potentiellen Einsatz als *Upconversion*-Lasermaterial ergaben die Kristall-Untersuchungen mit verschiedenen Konzentrationen der Nd-, Gd- und La-Ionen in WO_4 -Sodalith-Umgebung. Diese noch in der Entwicklungsphase befindlichen Materialien zeigen spektroskopische Eigenschaften (NIR-Lumineszenz bei 1064 nm), die vergleichbar mit denen von neodymdotierten Gläsern und Nd:YAG sind. Die absehbaren Möglichkeiten für diese neuen Materialien durch verfeinerte Herstellungs- und Dotierungsverfahren geben einen Eindruck von dem sich weiterentwickelnden Forschungsfeld und können neue Wege zur Lösung der Alterungs- und Photostabilitätsproblematik liefern.

Die beschriebenen Untersuchungen geben Einblicke in die aus wissenschaftlicher Sicht interessanten Eigenschaften der Molekularsieblaser. Die gewonnenen Erkenntnisse sind von grundsätzlichem physikalischen Interesse und für die zielgerichtete chemische Weiterentwicklung und Anwendung neuer Festkörpermatrizen verschiedener Zusammensetzung wichtig.

Ausblick

Im Laufe der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Synthesemethoden der Molekularsiebkomposite Laserkristalle liefern, deren Eigenschaften eine gewisse Streuung aufweisen. Es ist daher technologisch sinnvoll, an Anwendungen zu denken, die keine genaue Kontrolle eines Parameters erfordern. Es kommen eher Anwendungen in Frage, bei denen das Laserpulver kiloweise eingesetzt wird, wie z.B. als Fluoreszenzpigmente in Effektlacken, Druckfarben, Beschichtungen in Leuchtstoffröhren, oder möglicherweise auch in der Kosmetik (als Additiv in Nagellack oder Lippenstift).

Bei Überwindung der Probleme mit der Photodegradation besteht jedoch ein großes Anwendungs- und Marktpotential, da andere Lasersysteme auf Festkörperbasis (z.B. Nd:YAG-Kristalle) sehr viel teurer sind als der auf billigen Materialien basierende Molekularsieblaser.

Der Einsatz von Mikroresonatoren lässt sich indirekt auch spektroskopisch ausnutzen, da nahe an der Resonatorfläche geringste Substanzmengen bzw. einzelne Moleküle nachweisbar sein sollten. Indirekte räumlich begrenzte Anregung der Fluoreszenz kann vorteilhaft gegenüber der direkten Laseranregung sein. Gerade für Substanzen mit empfindlicher Umgebung (z.B. im Biologie- oder Medizinbereich), ist es möglich die Fluoreszenzanregung räumlich einzuschränken, etwa um eine Schädigung der Umgebung zu minimieren. Auch in weniger anwendungsbezogenen Fragestellungen können die Mikroresonatoren eine große Rolle spielen. So lassen sich mit ihrer Hilfe eine Reihe von Grundlagenexperimenten auf dem Gebiet der Kavität-Quantenelektrodynamik (CQED¹) mit vergleichsweise geringem Aufwand untersuchen.



Abb. 7.1.: Vorstellungsmodell des eindimensionalen Wachstums von hexagonalen Mikroresonatoren auf eine Glasunterlage.

Bei den zukünftigen Entwicklungen nanoporöser Materialien liegt die Herausforderung in der Synthese der Mikrokristalle in organisierten periodischen 1-, 2- oder 3- dimensionalen Anordnungen im Sinne photonischer Kristalle (siehe Abb.7.1). Die Kombination aus

¹Cavity Quantum Elektrodynamik

Farbstoff- bzw. Ionen-beladenen Nanomaterialien und der Periodizität solcher Strukturen können neue Ansätze zur Entwicklung abstimmbarer photonischer Kristalle bieten. Bereits in aktuellen Forschungsarbeiten konnten einige Autoren [156, 157] das Anwachsen von Zeolith-Kristallen auf einem Glassubstrat demonstrieren. Die Synthesearbeiten an geordneten farbstoffbeladenen Kristallen sind noch nicht abgeschlossen. Hier konnten jedoch vielversprechende Ergebnisse im Anwendungsbereich in dieser Richtung gewonnen werden.

A. Anhang

A.1. Verwendete Farbstoffe

Oxazin1 Daten

Die Oxazine besitzen ein planares, recht starres Grundgerüst¹. Die Position des Absorptionsmaximums ist abhängig von den Elektronendonator-Gruppen des Chromophors und liegt ungefähr zwischen 600 und 700 nm. Die Farbstoffe sind fluoreszenzaktiv und zeigen in Ethanol eine Stokes-Verschiebung von ungefähr 30 nm.

- Formel: 7-(Diethylamino)-3-(diethylimmonium)-3H-phenoxazinperchlorat
- Molekulargewicht: 423.90
- Molekülgröße: 0.85 nm x 1.6 nm

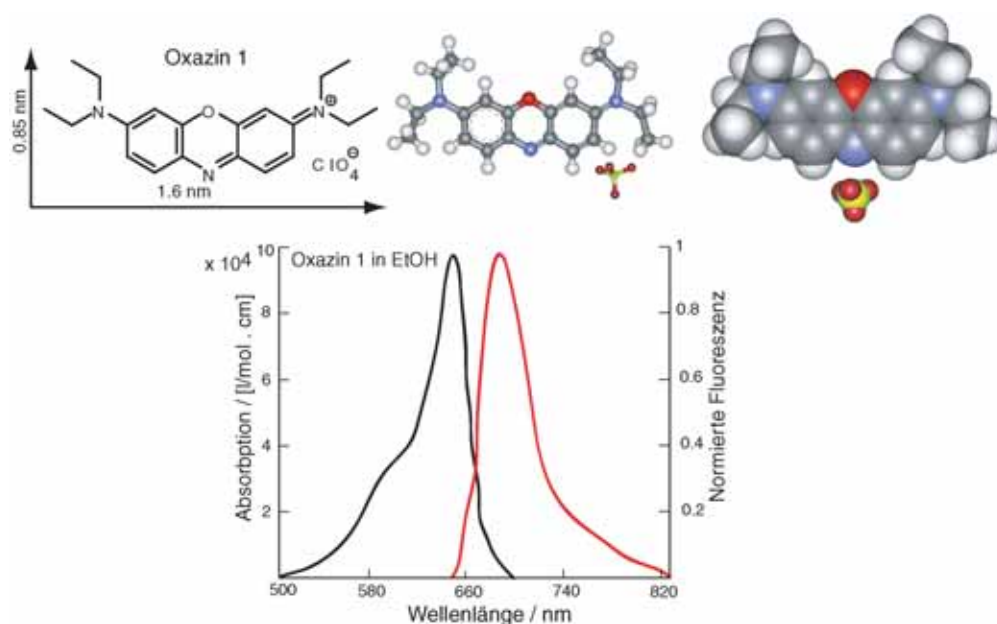


Abb. A.1.1.: Oben: Verschiedene Darstellungen der Molekular Dimension der energetisch optimierte Konformation von Oxazin 1. Unten: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Oxazin 1 in Ethanol.

¹Alle Molekulargrafiken wurden mit Hilfe der Programme Isis Draw und WebLab Viewer erstellt.

Lösungsmittel	Fluoreszenzlebensdauer [<i>ns</i>]	Fluoreszenzquantenausbeute [%]
EtOH	0.85	11
H ₂ O	0.5	7
CHCl ₃	1.3	16

Tab. A.1.: Fluoreszenzlebensdauer und Fluoreszenzquantenausbeute von Oxazin 1 in verschiedenen Lösungsmittel.

Oxazin 170 Daten

Im Vergleich zu Oxazin 1 besitzt Oxazin 170 einen zusätzlichen aromatischen Ring am Chromophor. Das Absorptionsmaximum liegt bei 625 nm, und das Fluoreszenzmaximum bei 658 nm.

- Formel: 9-Ethylamino-5-ethylimino-10-methyl-5H-benzo(a)phenoxazonium Perchlorate
- Molekulargewicht: 431.87
- Molekülgröße: 0.8 nm x 1.4 nm
- Fluoreszenzquantenausbeute $\phi = 63\%$
- Fluoreszenzlebensdauer(in EtOH): $\tau_F = 3.2\text{ ns}$

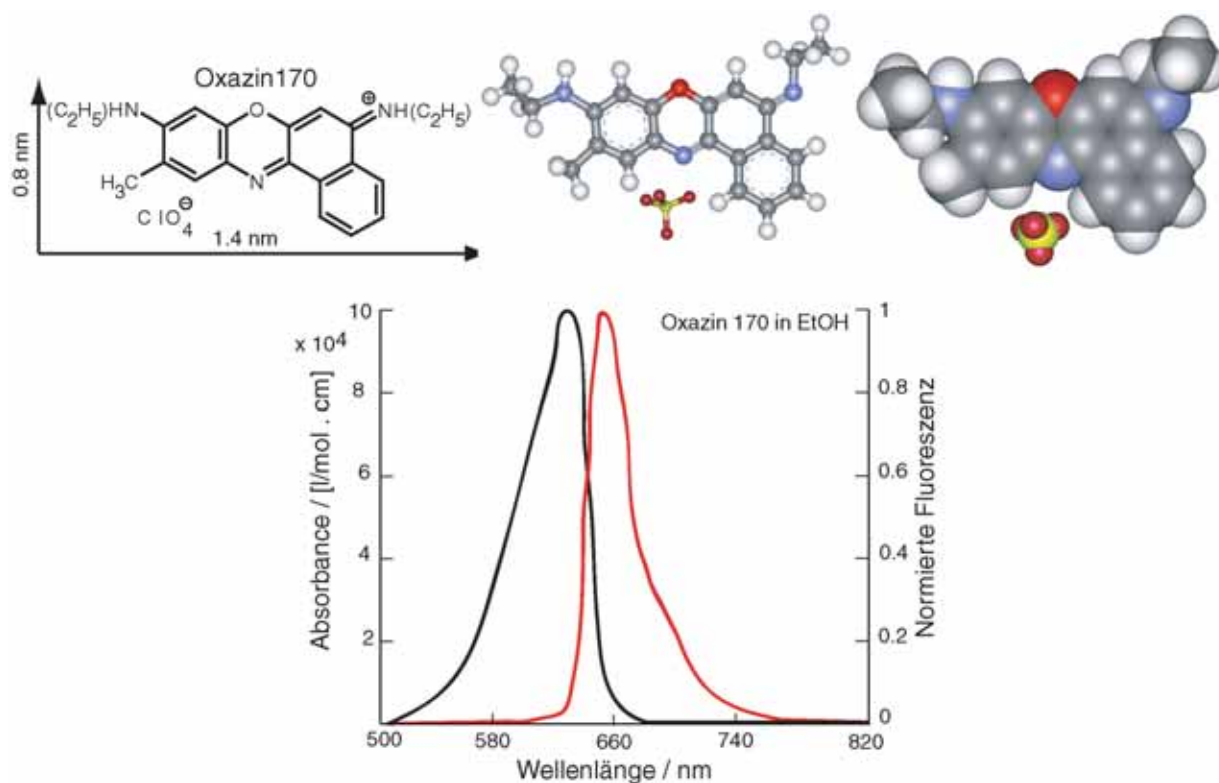


Abb. A.2.: Oben: Verschiedene Darstellungen der Molekular Dimension der energetisch optimierte Konformation von Oxazin 170. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Oxazin 170 in Ethanol.

Oxazin 750 Daten

Das Absorptionsmaximum liegt bei 667 nm, und das Fluoreszenzmaximum bei 678 nm.

- Formel: $C_{24}H_{24}N_3O_5Cl$
- Molekulargewicht: 469.92
- Molekülgröße: 0.9 nm x 1.4 nm
- Fluoreszenzlebensdauer(in Ethylenglykol): $\tau_F = 1.9$ ns

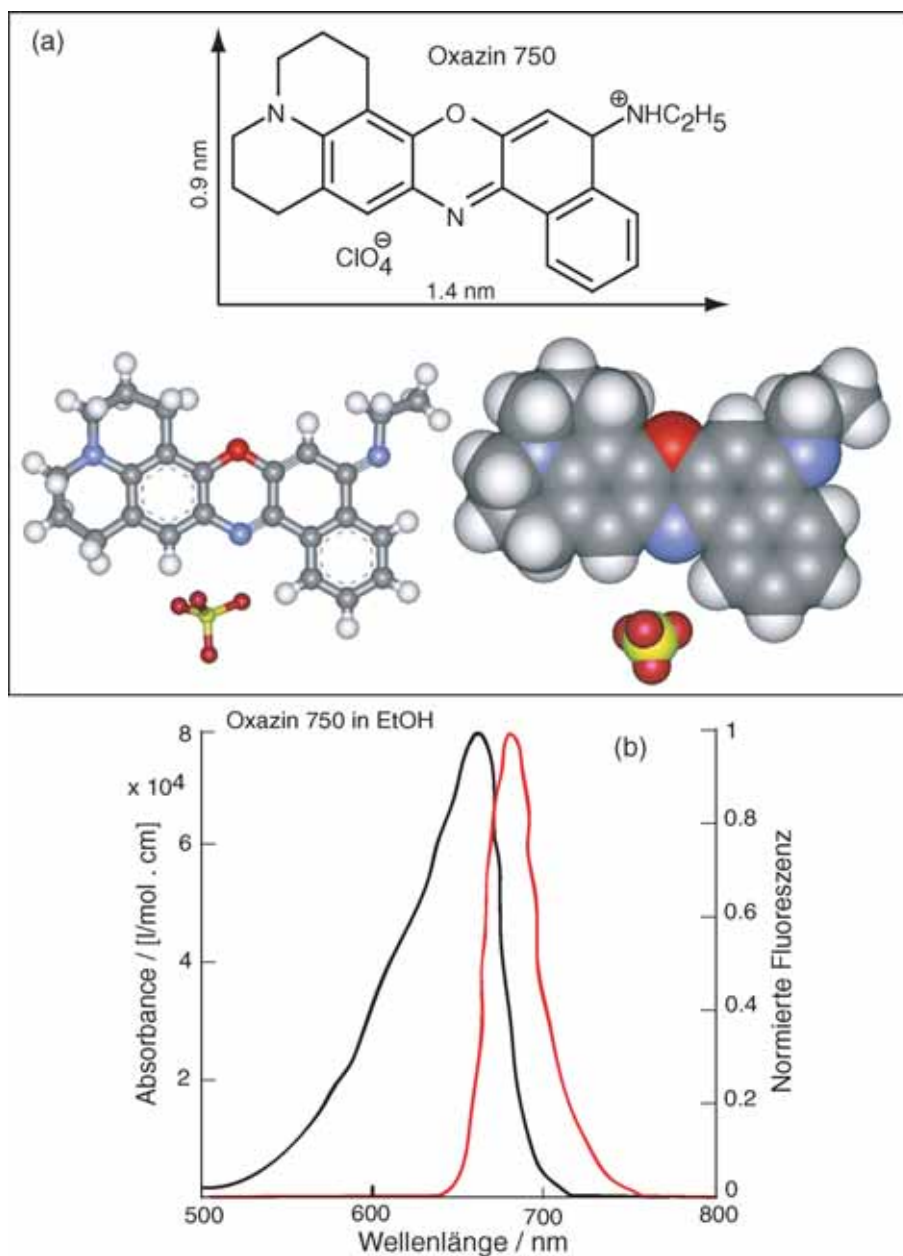


Abb. A.3.: (a) Molekular Dimension der energetisch optimierte Konformation von Oxazin 750. (b) Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Oxazin 750 in Ethanol.

DCM Daten

Reine trans-DCM-Lösungen zeigen in Ethanol ein Absorptionsmaximum bei 470 nm, mit einer weiteren schwachen Bande um 380 nm. In trans-cis-Mischungen verändert sich das Absorptionsprofil und zeigt eine höhere Absorption bei 380 nm und eine geringere Absorption bei 470 nm. Das Fluoreszenzmaximum in Ethanol liegt bei 640 nm.

► Formel: 4-Dicyanmethylen-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)4H-pyran

► Molekulargewicht: 303.36

► Molekülgröße: In der trans-Konformation hat das Molekül eine Dimension von 0,53 nm x 1,08 nm x 1,78 nm. Die cis-Konformation von DCM weist eine Dimension von 1 nm x 1 nm x 1,5 nm

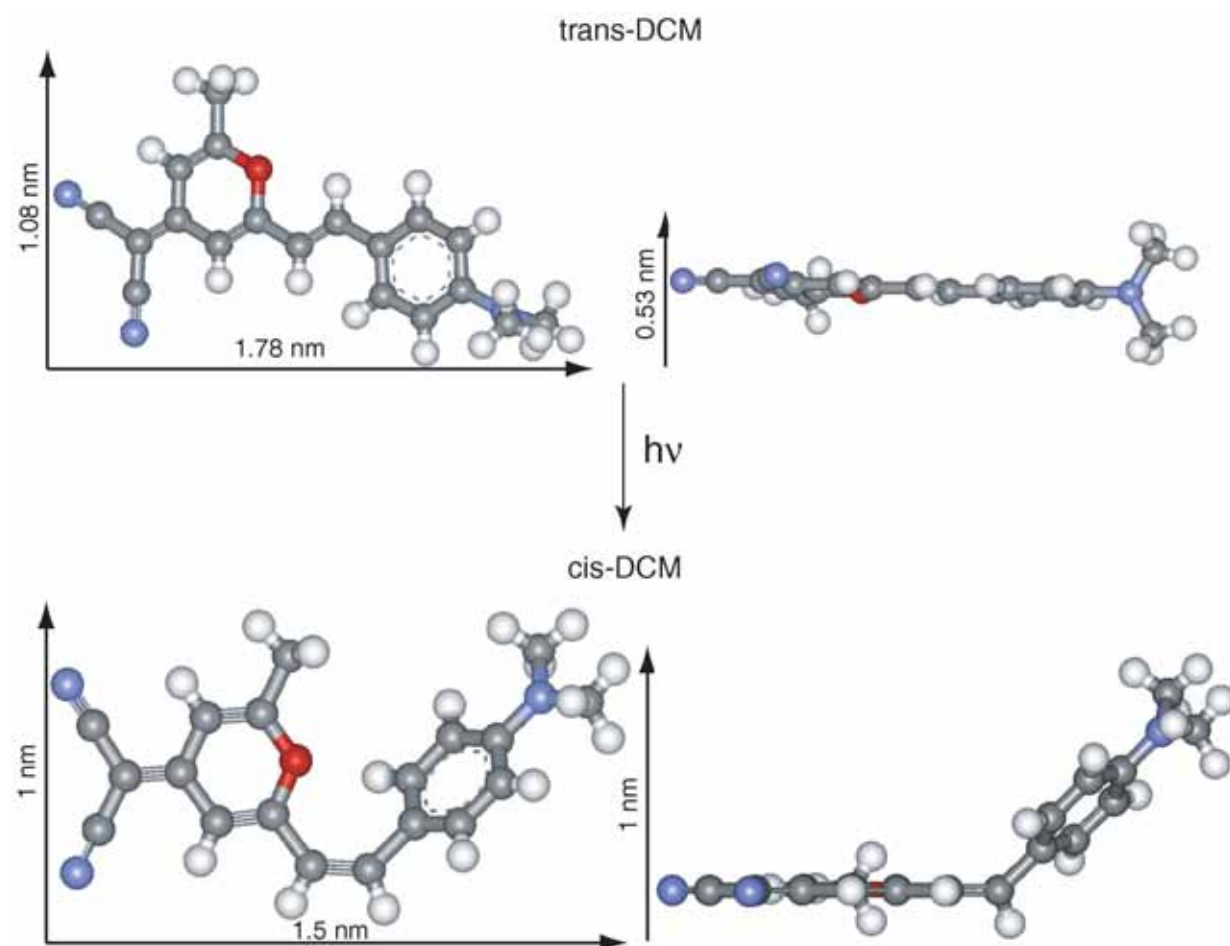


Abb. A.4.: Dimension der energetisch optimale Konformation von trans- und cis-DCM(links: Aufsicht senkrecht zur π -Ebene, recht: parallel zur π -Ebene). Die Änderung der Molekülgestalt kann durch Licht induziert werden und sowohl von Trans nach Cis als auch von Cis nach Trans erfolgen.

Rhodamin BE50 Daten

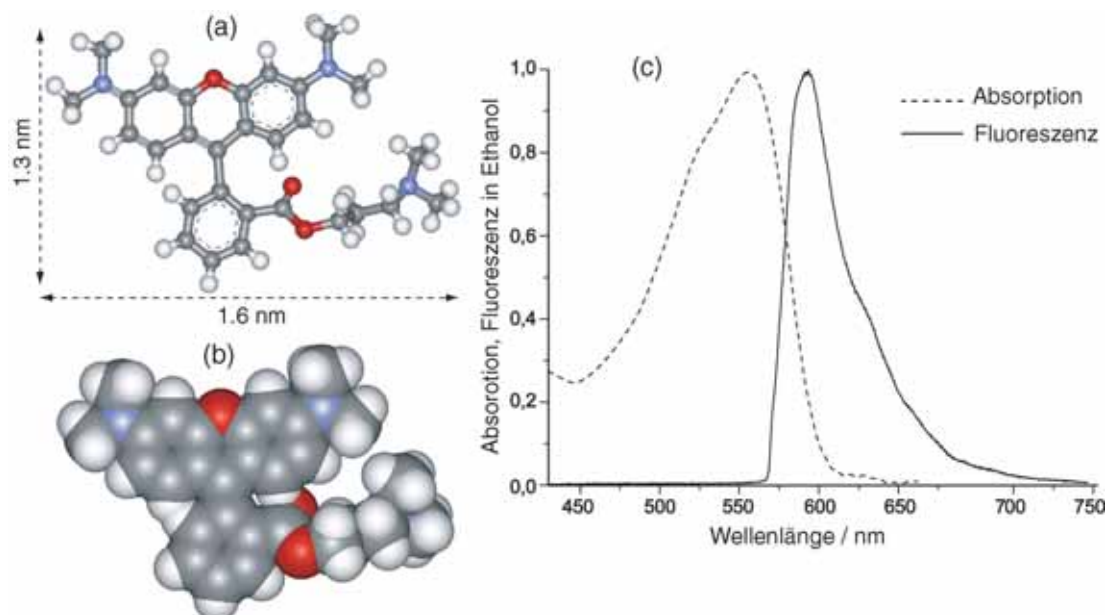


Abb. A.5.: (a,b) Dimension der energetisch optimalen Konformation von Rhodamin BE50. (c) Absorption und Emissionsspektren von Rhodamin BE50 in Äthanol.

Coumarin 40 Daten

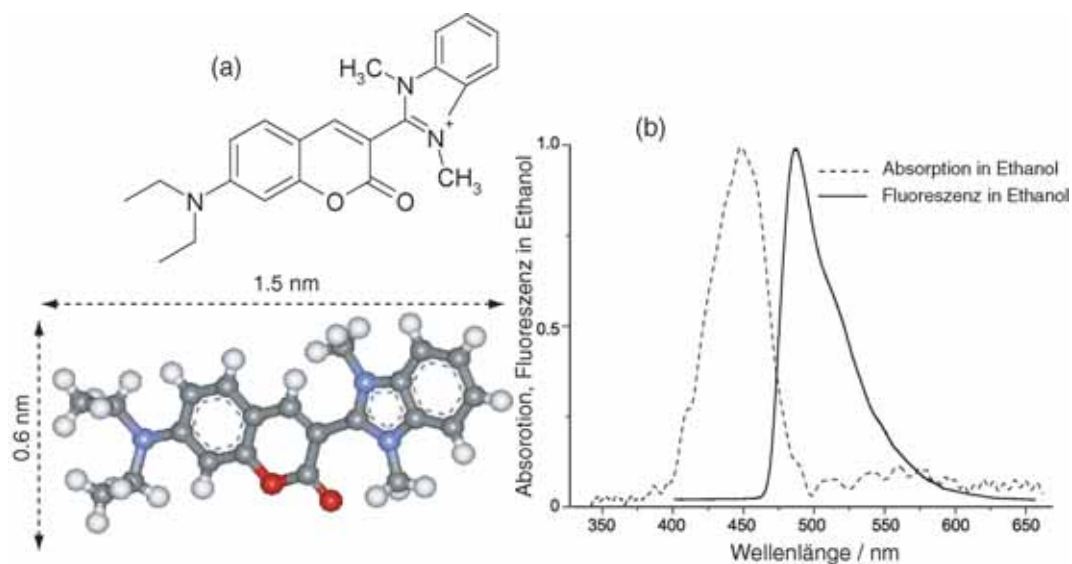


Abb. A.6.: (a) Dimension der energetisch optimalen Konformation von Coumarin 40. (b) Absorption und Emissionsspektren von Coumarin 40 in Äthanol

Oxonin Daten

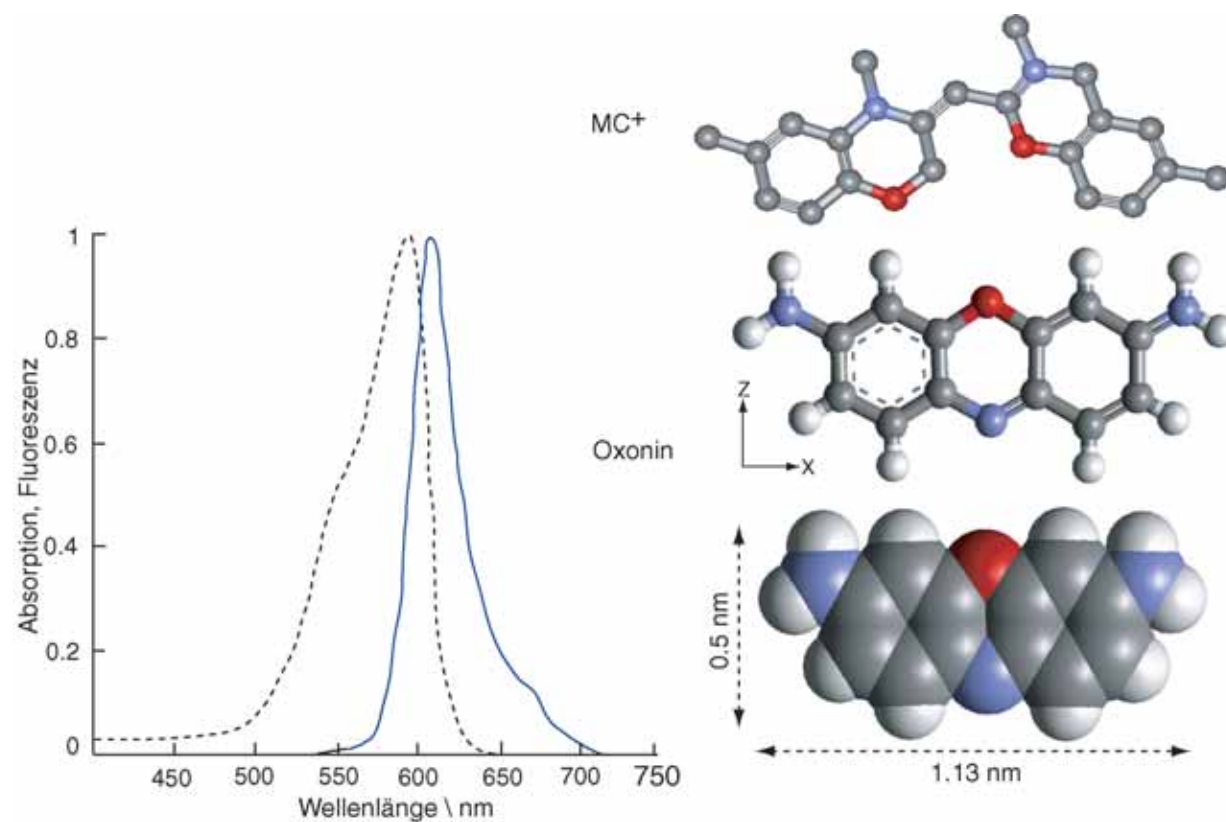


Abb. A.7.: Links: Absorption und Fluoreszenzspektren von Oxonin in Äthanol. Rechts: Dimension der energetisch optimalen Konformation von Oxonin.

A.2. AlPO_4 -5-Daten

Kristallografische Angaben aus der Literatur:

Nach Bennett et al. (1983)

Gitterkonstanten: $a = 13.740 \text{ \AA}$ $c = 8.474 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Tetraederdichte: $17.5 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$ (Meier und Olson, 1987)

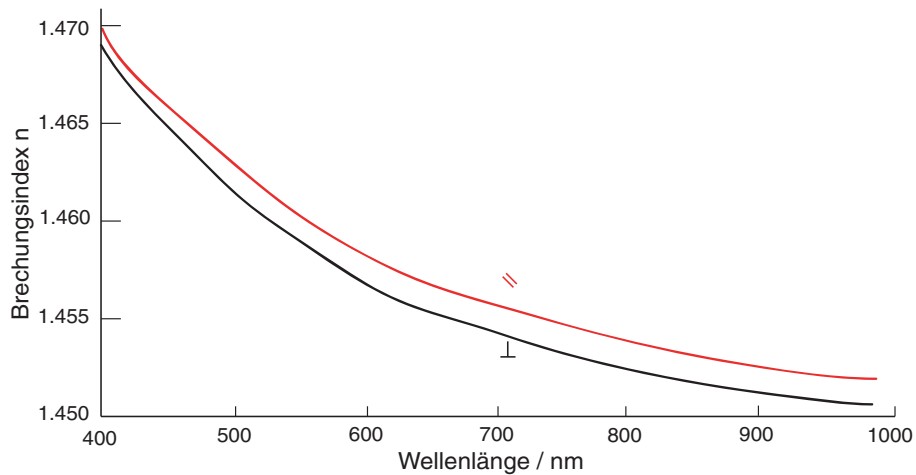
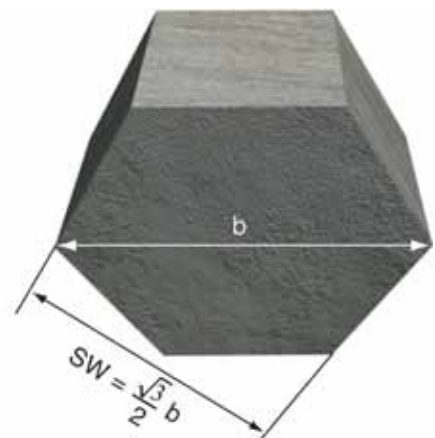
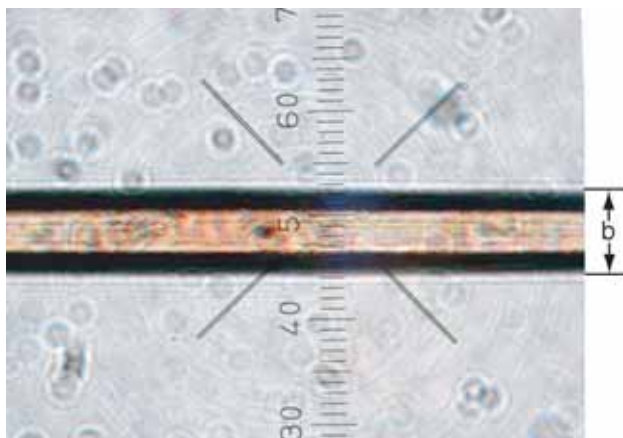


Abb. A.8.: Polarisationsabhängiger Brechungsindex von AlPO_4 -5 [158].

Berechnung der Schlüsselweite SW:

Die Berechnung der Schichtdicke d (die auch die Schlüsselweite SW ist) der Molekularsiebkristalle wurde aus dem mikroskopisch gemessene Breite b ermittelt.



A.3. Untersuchte Komposit-Kristallen

-AlPO₄-5 und SAPO-5/Rhodamin BE50-Proben

Probe	Farbstoffkonzentration	Morphologie	Optische Eigenschaften
AlPO ₄ -5 / RhBE50	v51a c = 0.001 mmol	hexagonale Tonnen	Fluoreszenz und Laseremission
AlPO ₄ -5 / RhBE50	v51b c = 0.0025 mmol	hexagonale Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / RhBE50	v51c c = 0.005 mmol	hexagonale Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / RhBE50	v53b1 c = 0.0075 mmol	Tonnen + Plättchen	Fluoreszenz und Laseremission
AlPO ₄ -5 / RhBE50	v51d c = 0.0075 mmol	hexagonale Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / RhBE50	v51e c = 0.01 mmol	hexagonale Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / RhBE50	v53c2 c = 0.025 mmol	Tonnen + Plättchen	Fluoreszenz und Laseremission
AlPO ₄ -5 / RhBE50	v51f c = 0.025 mmol	hexagonale Tonnen	Fluoreszenz und Laseremission
AlPO ₄ -5 / RhBE50	v51g c = 0.05 mmol	hexagonale Tonnen	Fluoreszenz und Laseremission
AlPO ₄ -5 / RhBE50	v53h3 c = 0.05 mmol	Tonnen + Plättchen	Fluoreszenz und Laseremission
AlPO ₄ -5 / RhBE50	v51h c = 0.1 mmol	hexagonale Tonnen	Fluoreszenz und Laseremission
SAPO-5 / RhBE50	v53f1 c = 0.0075 mmol	Tonnen + Plättchen	Fluoreszenz und Laseremission
SAPO-5 / RhBE50	v53f2 c = 0.025 mmol	hexagonale Tonnen	Fluoreszenz und Laseremission
SAPO-5 / RhBE50	v53f3 c = 0.05 mmol	hexagonale Tonnen	Fluoreszenz und Laseremission

Abb. A.9.: Liste der mit Rhodamin BE50 beladenen AlPO₄-5 und SAPO-5 Kristallen. Die angegebene Farbstoffkonzentration bezieht sich auf die Farbstoffmenge, die man zum Synthesegel beigemischt hat.

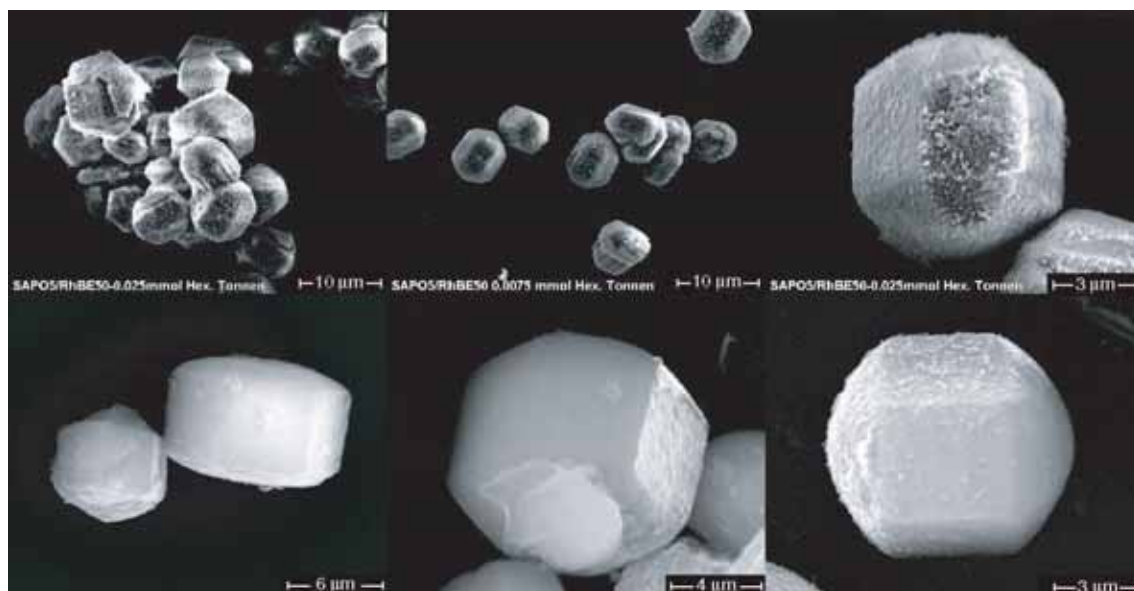


Abb. A.10.: REM-Aufnahmen von SAPO-5/Rhodamin BE50. Die tonnenförmigen Kristalle zeigen alle eine amorphe Staubdecke auf der Oberfläche, die vermutlich aus Restpartikeln bei der Synthese entstehen konnte.

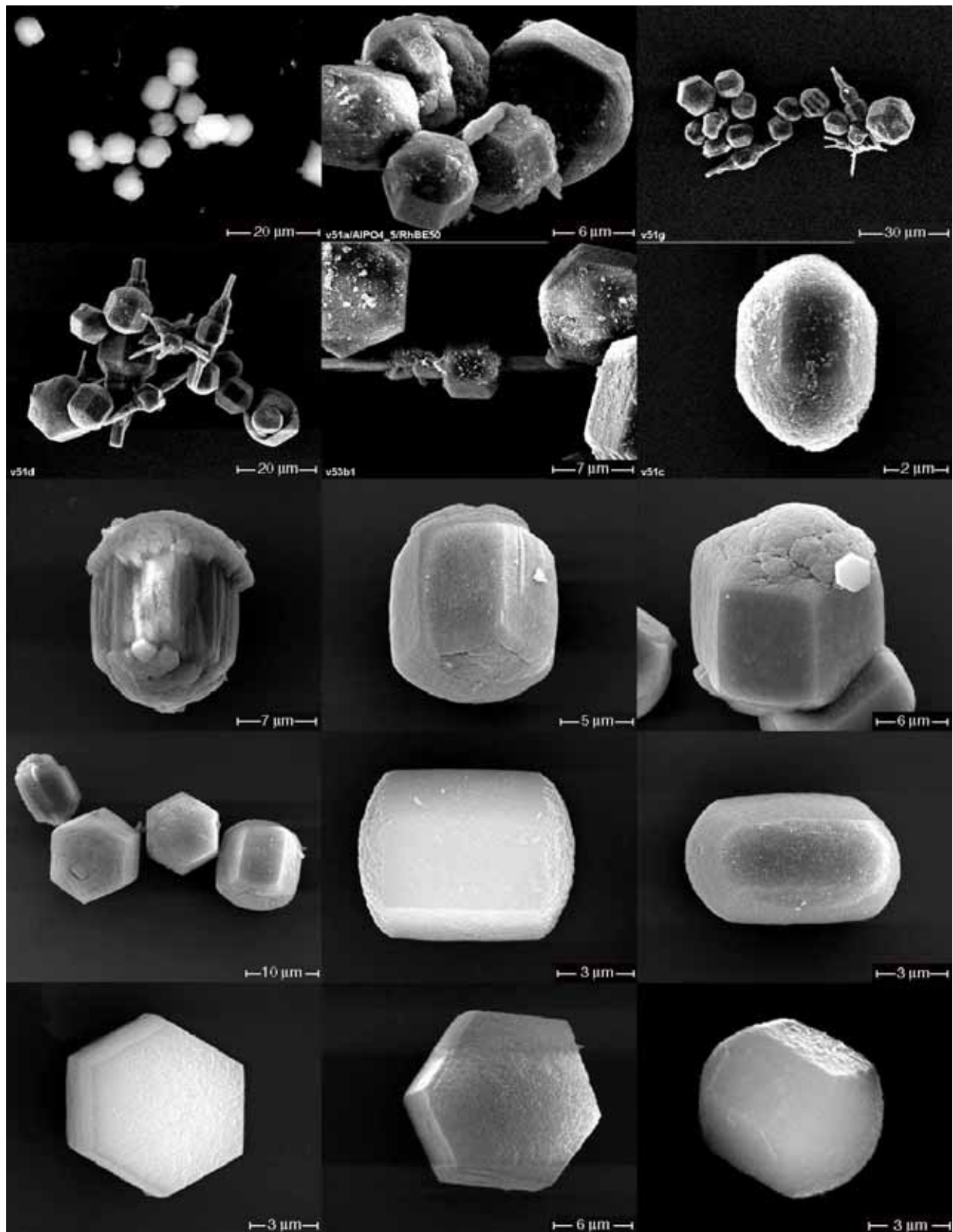
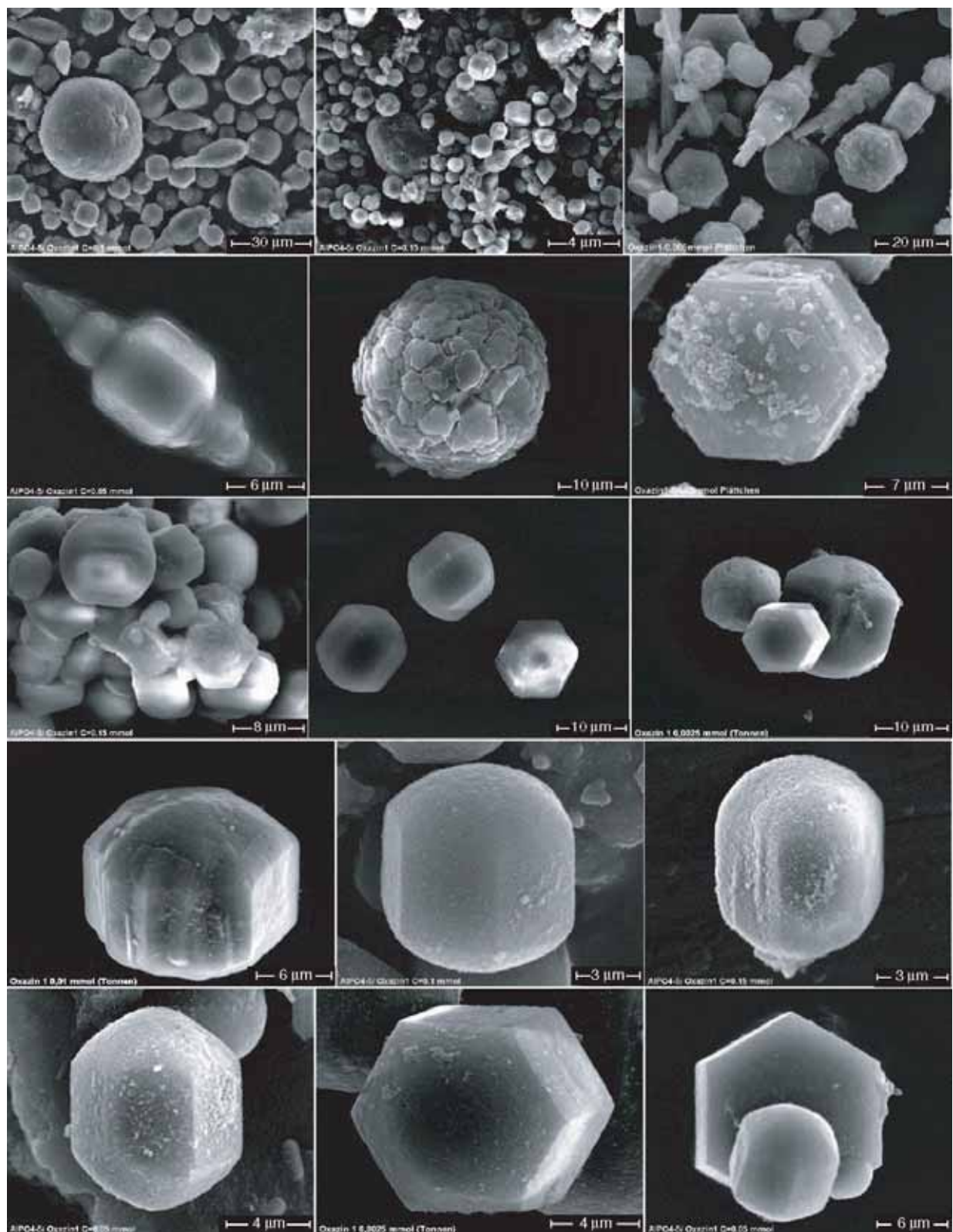


Abb. A.11.: REM-Aufnahmen von $\text{AlPO}_4\text{-5/Rhodamin BE50}$. Neben hexagonalen plättchen- und tonnenförmigen-Morphologien mit glatten Oberflächen, liegen auch Kristalle mit Verwachsungen, die aus T- AlPO_4 Phasen, sowie $\text{AlPO}_4\text{-8}$ (Antenneförmige Kristallen), bestehen vor.

-AlPO₄-5/Oxazin-Proben

Probe	Farbstoffkonzentration	Morphologie	Optische Eigenschaften
AlPO ₄ -5 / Oxazin1			
AlPO ₄ -5 / Oxazin1	c = 0.0025 mmol	Tonnen + Plättchen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin1	c = 0.0025 mmol	Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin1	c = 0.005 mmol	Tonnen + Plättchen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin1	c = 0.005 mmol	Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin1	c = 0.01 mmol	Tonnen + Plättchen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin1	c = 0.01 mmol	Tonnen + Antenne	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin1	c = 0.025 mmol	Tonnen + Antenne	Fluoreszenz und Laseremission
AlPO ₄ -5 / Oxazin1	c = 0.05 mmol	Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin1	c = 0.1 mmol	Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin1	c = 0.15 mmol	Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin170			
AlPO ₄ -5 / Oxazin170	c = 0.001 mmol	Tonnen	keine Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin170	c = 0.0025 mmol	Tonnen	keine Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin170	c = 0.0075 mmol	Tonnen	keine Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin170	c = 0.025 mmol	Tonnen + Plättchen	keine Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin170	c = 0.025 mmol	Tonnen	keine Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin170	c = 0.05 mmol	Tonnen	keine Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin170	c = 0.1 mmol	Tonnen	schwache Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin750			
AlPO ₄ -5 / Oxazin750	c = 0.001 mmol	Tonnen	keine Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin750	c = 0.0025 mmol	Tonnen + Plättchen	keine Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin750	c = 0.0025 mmol	Tonnen	keine Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Oxazin750	c = 0.0075 mmol	Tonnen	schwache Fluoreszenz

Abb. A.12.: REM-Aufnahmen $\text{AlPO}_4\text{-5/Oxazin 1}$ -Kristalle mit verschiedenen Morphologietypen.

-AlPO₄-5/IR-Proben

Probe	Farbstoffkonzentration	Morphologietyp	Optische Eigenschaften
AlPO ₄ -5 / IR676			
AlPO ₄ -5 / IR676	c = 0.001 mmol	Tonnen + Plättchen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / IR676	c = 0.0025 mmol	Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / IR676	c = 0.0075 mmol	Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / IR676	c = 0.025 mmol	Tonnen + Plättchen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / IR676	c = 0.05 mmol	Tonnen + Plättchen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / IR780			
AlPO ₄ -5 / IR780	c = 0.01 mmol	Tonnen + Plättchen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / IR780	c = 0.025 mmol	Tonnen	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / IR780	c = 0.05 mmol	Tonnen	nur Fluoreszenz

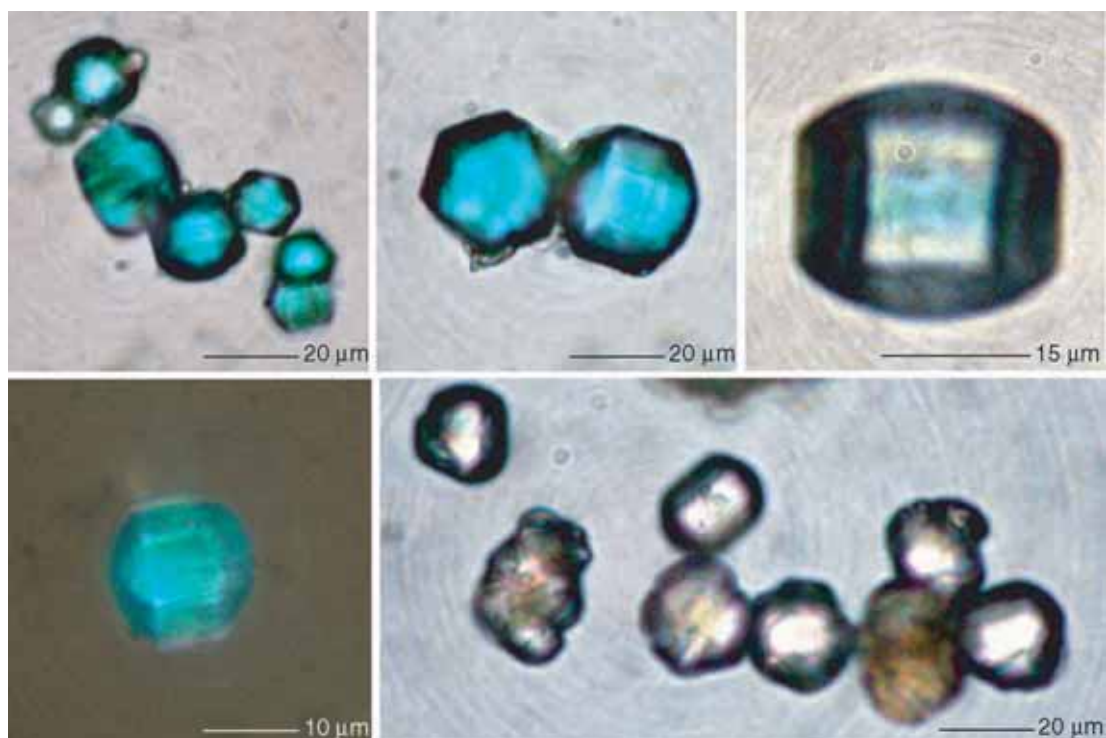
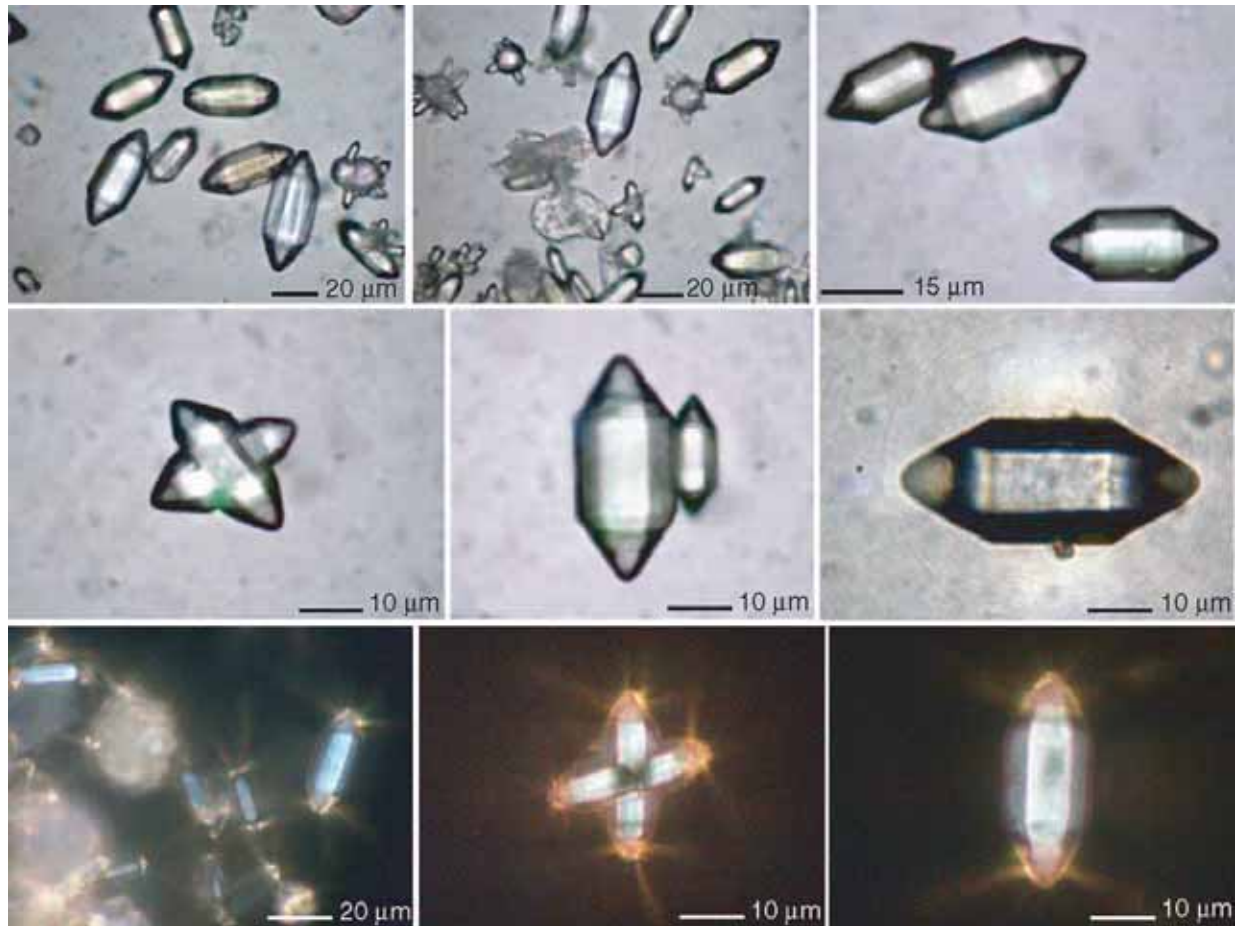


Abb. A.13.: Durchlicht-Mikroskop-Aufnahmen von AlPO₄-5/IR676- und AlPO₄-5/IR780-Kristallen.

-AlPO₄-5/Misch-Proben

Probe-Laborbezeichnung		Optische Eigenschaften
Mixtur 1: AlPO ₄ -5 / coumarin40 + Rhodamine BE50 + Oxazin170	-V69d	schwache Fluoreszenz
Mixtur 2: AlPO ₄ -5 / 40 mg KF, 2.5 mg Coumarin40, 3mg RhBE50, 6mg Oxazin170	-V70b1	schwache Fluoreszenz
Mixtur 3: AlPO ₄ -5 / 2.5 mg Coumarin40, 3mg RhBE50, 6mg Oxazin170	-V70b2	schwache Fluoreszenz
Mixtur 4: AlPO ₄ -5 / 40 mg KF, 1.5 mg Coumarin40, 3mg RhBE50, 6mg Oxazin1	-V70b3	schwache Fluoreszenz
Mixtur 5: AlPO ₄ -5 / Coumarin40, RhBE50, Oxazin1	-V76b3	schwache Fluoreszenz

Abb. A.14.: Durchlicht-Mikroskopbilder von AlPO₄-5/Misch-Kristalle.

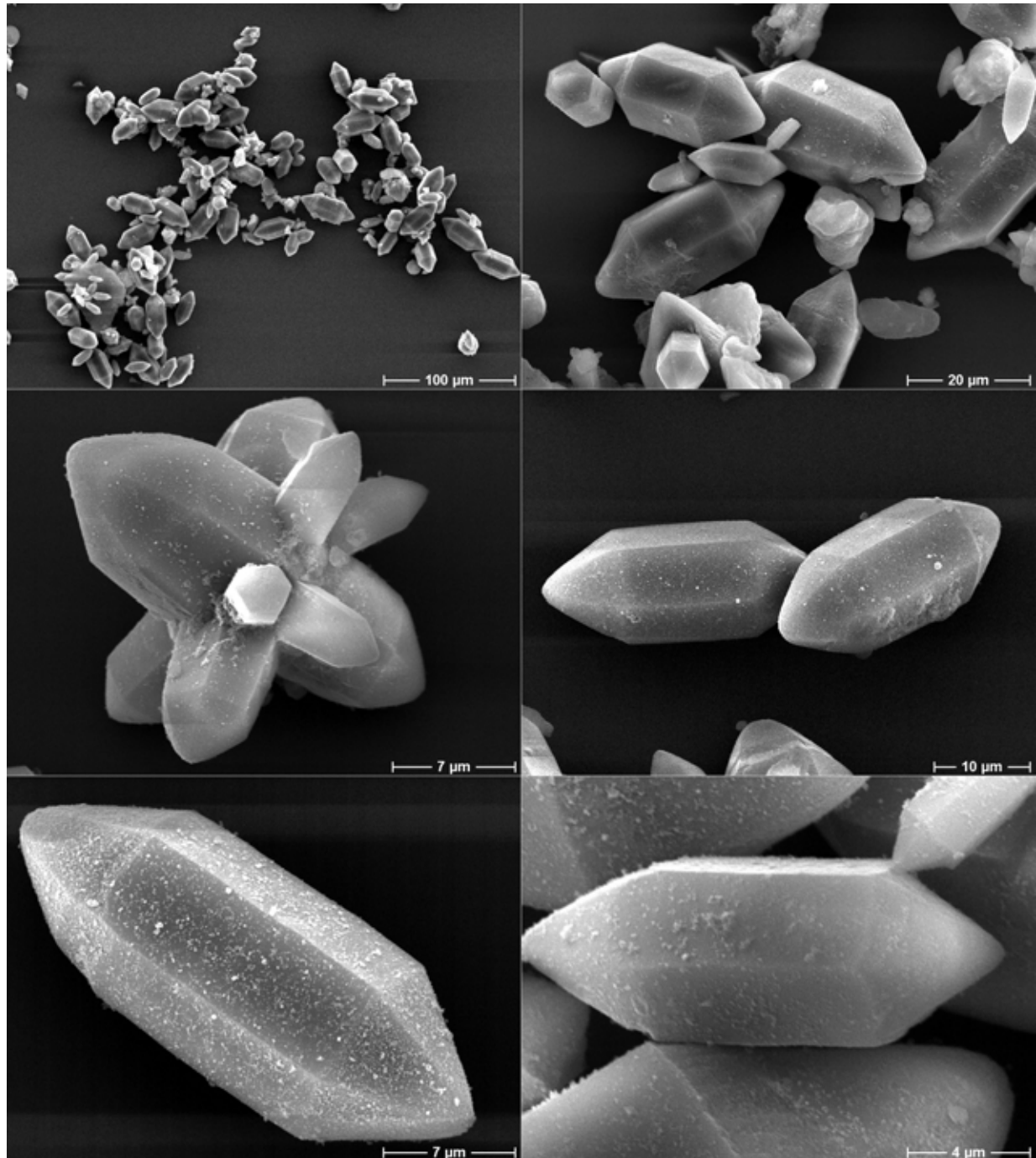
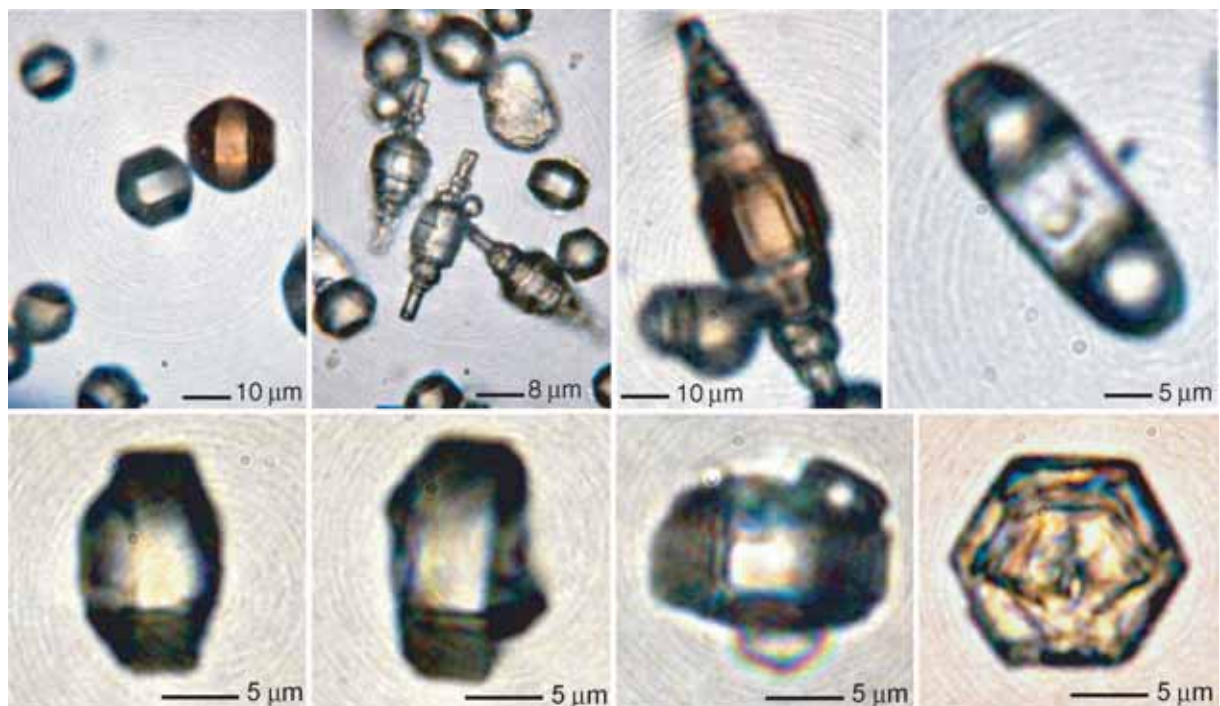


Abb. A.15.: REM-Aufnahmen von AlPO₄-5/Misch-Kristallen.

-AlPO₄-5/DCM-Proben

Probe	Morphologietyp	Optische Eigenschaften
mit mikrowellenunterstützte Synthese hergestellten AlPO ₄ -5 / DCM-Kristalle		
AlPO ₄ -5 + 18mg DCM, 160° 15 min	Tonnen + Plättchen*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 + 6 mg DCM, 160° 15 min	Tonnen + Plättchen*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 + 18 mg DCM, 155° 10 min	Tonnen + Plättchen*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 + 6 mg DCM, 155° 10 min	Tonnen + Plättchen*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 + 24 mg DCM, 160°, 90 min	Tonnen*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 + 18 mg DCM, 160°, 60 min	Tonnen*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 + 6 mg DCM, 150°, 50 min	Tonnen*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 + 6 mg DCM, 155°, 50 min	Tonnen*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 + 12 mg DCM, 170°, 10 min	Tonnen + Plättchen*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 + 6 mg DCM, 165°, 45 min	Tonnen*	nur Fluoreszenz

* Kristalle mit Defekten

Abb. A.16.: Durchlicht-Mikroskopbilder von AlPO₄-5/DCM-Kristalle.

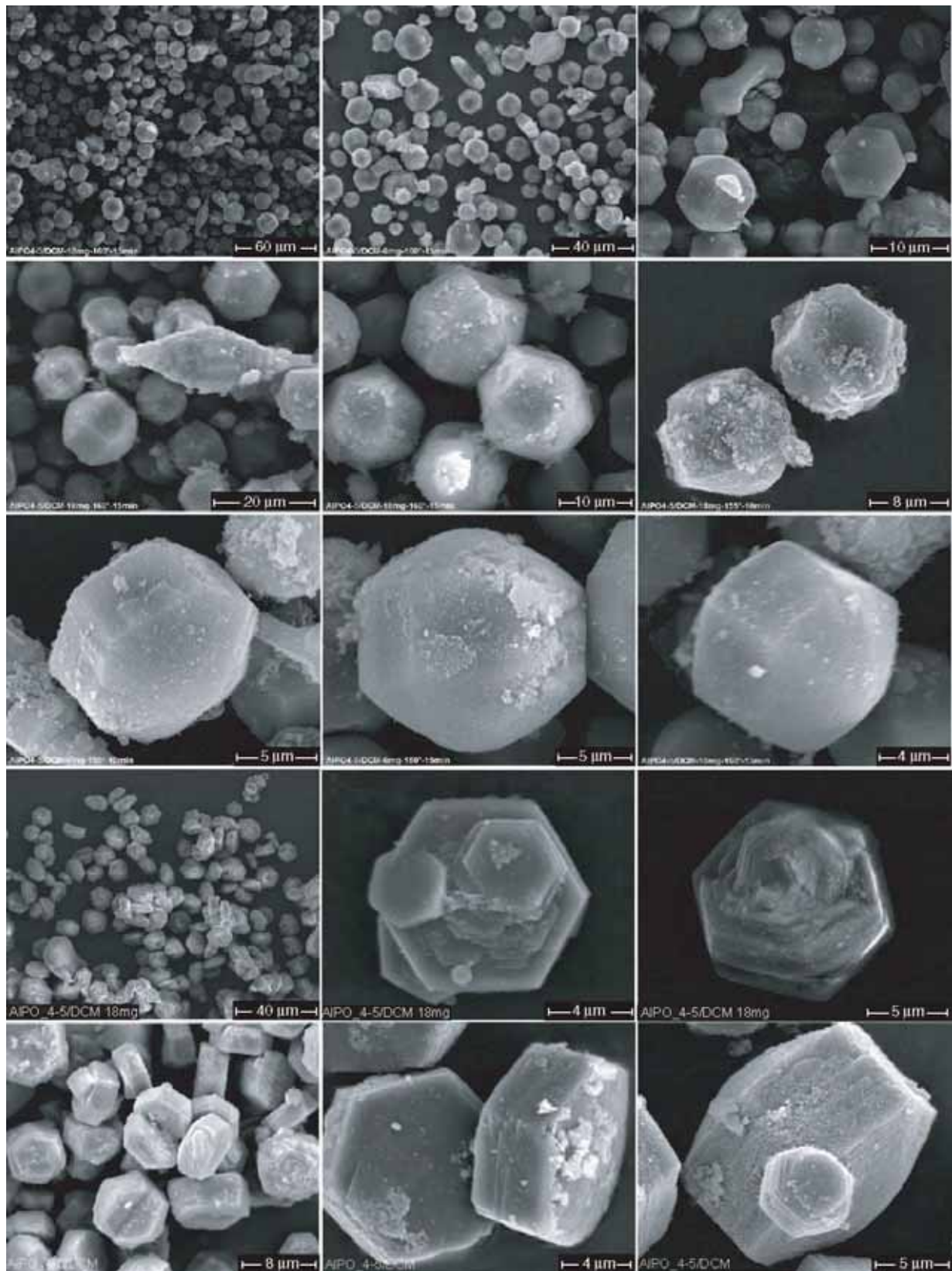


Abb. A.17.: REM-Aufnahmen von den mit der mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese hergestellten $\text{AlPO}_4\text{-5/DCM}$ -Kristallen.

Probe	Laborbezeichnung	Morphologietyp	Optische Eigenschaften
AlPO ₄ -5 / DCM	AKD-AA-103-01	große hexagonal stabförmige Kristalle	Fluoreszenz + Laseremission
AlPO ₄ -5 / DCM	AKD-AA-104-01	große hexagonal stabförmige Kristalle	Fluoreszenz + Laseremission
AlPO ₄ -5 / DCM	AKD-AA-107-01	große hexagonal stabförmige Kristalle	Fluoreszenz + Laseremission
AlPO ₄ -5 / DCM	AKD-AA-108-01	große hexagonal stabförmige Kristalle	Fluoreszenz + Laseremission
AlPO ₄ -5 / DCM	AKD-AA-117-01	große hexagonal stabförmige Kristalle	Fluoreszenz + Laseremission
AlPO ₄ -5 / DCM	AKD-AA-180-01	große hexagonal stabförmige Kristalle	nur Fluoreszenz

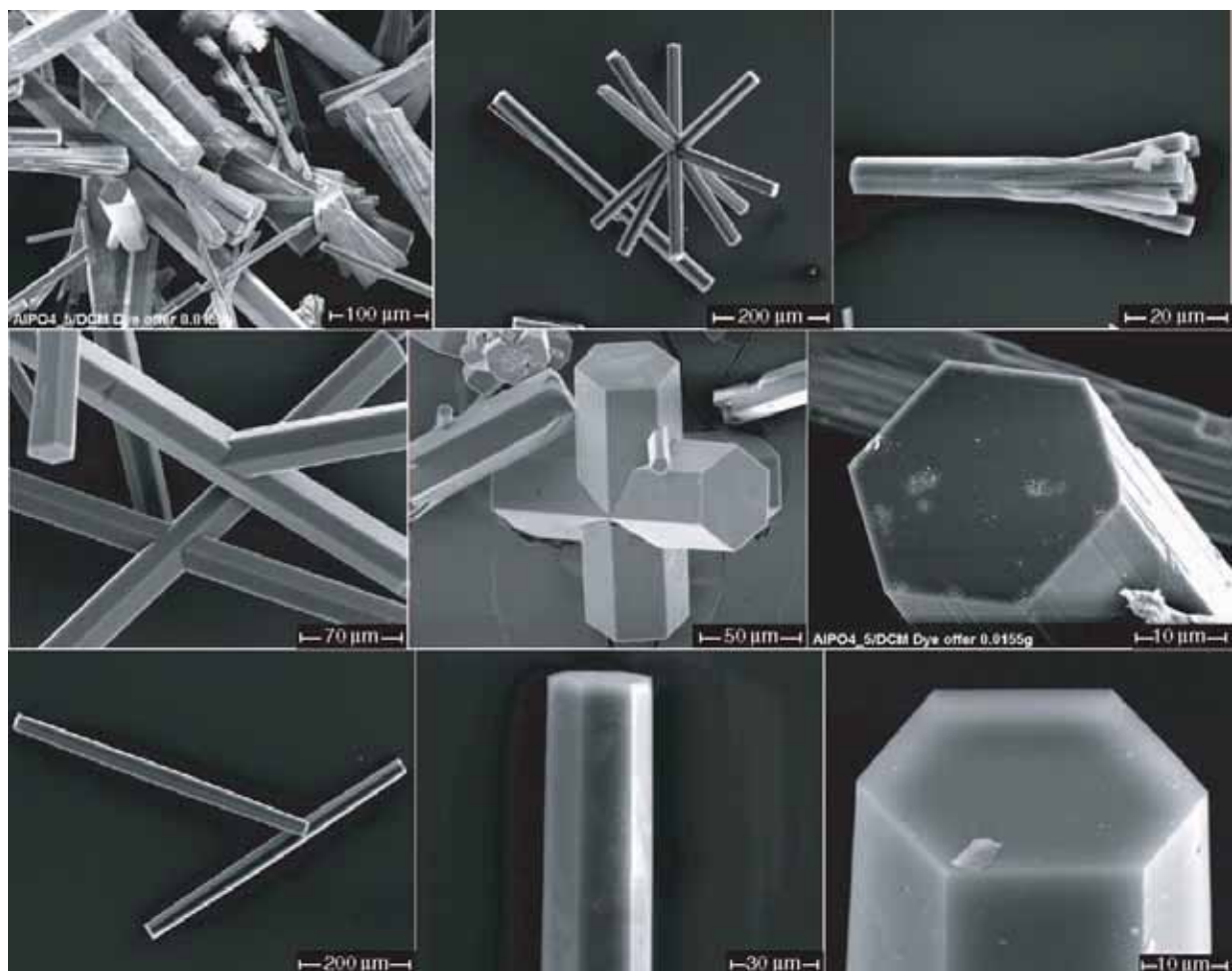


Abb. A.18.: REM-Aufnahmen von den mit der Hydrothermalsynthese hergestellten AlPO₄-5/DCM-Kristallen.

-AlPO₄-5/Coumarin7-Proben

Probe	Laborbezeichnung	Morphologietyp	Optische Eigenschaften
AlPO ₄ -5 / Coumarin 7	AKD-OA68	große hexagonal stabförmige Kristalle*	schwache Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Coumarin 7	AKD-OA71	große hexagonal stabförmige Kristalle	schwache Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Coumarin 7	AKD-OA72	große hexagonal stabförmige Kristalle	schwache Fluoreszenz

* gestörte Morphologie

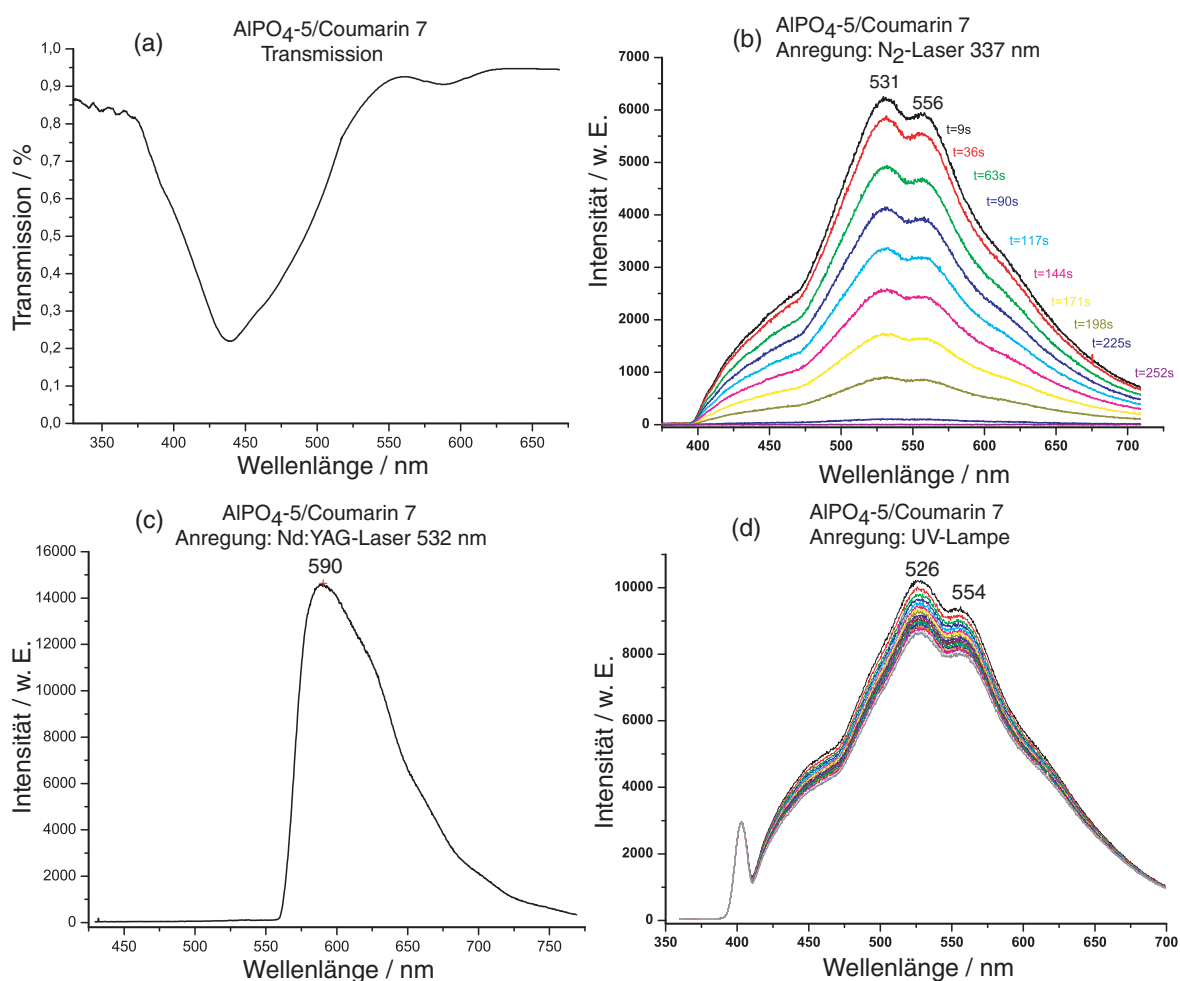


Abb. A.19.: (a) Transmissionspektrum eines AlPO₄-5/Coumarin 7-Kristalls. (b) Fluoreszenzspektren als Funktion der Zeit bei Anregung mit der Wellenlänge 337 nm eines gepulsten Stickstoff-Lasers. Nach ca. 4 Minuten war keine Fluoreszenz mehr zu detektieren und der Prozess war irreversibel. (c) Fluoreszenzspektrum bei Anregung mit einem gepulsten, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser. (d) Fluoreszenzspektren bei Anregung mit einer breitbandigen UV-Lichtquelle (Quecksilberlampe).

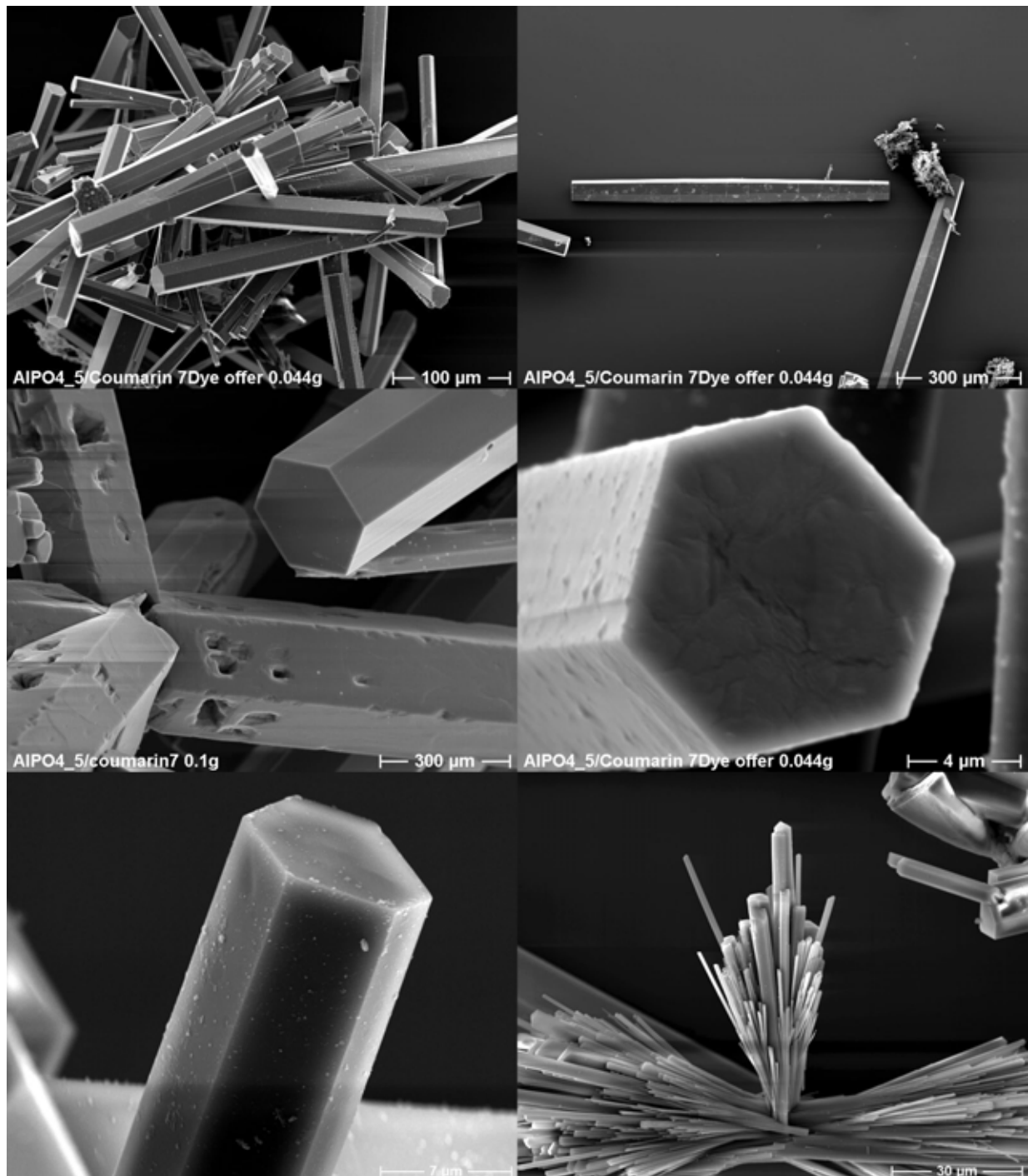


Abb. A.20.: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen von AlPO₄-5/Coumarin7-Kompositen.

-AlPO₄-5/Pyridine2-Proben

Probe	Laborbezeichnung	Morphologietyp	Optische Eigenschaften
AlPO ₄ -5 / Pyridine 2	AKD-AA-114-01	Hexagonal stabförmig*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Pyridine 2	AKD-AA-127-01	Büschelförmige Doppelpilze*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Pyridine 2	AKD-AA-142-01	Tonnen*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Pyridine 2	AKD-AA-O63-01	kleine stabförmige Hexagone*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Pyridine 2	AKD-AA-O66-01	Hexagonal stabförmig*	nur Fluoreszenz
AlPO ₄ -5 / Pyridine 2	AIPO 11a	Büschelförmige Doppelpilze*	Fluoreszenz + Laseremission

* gestörte Morphologie

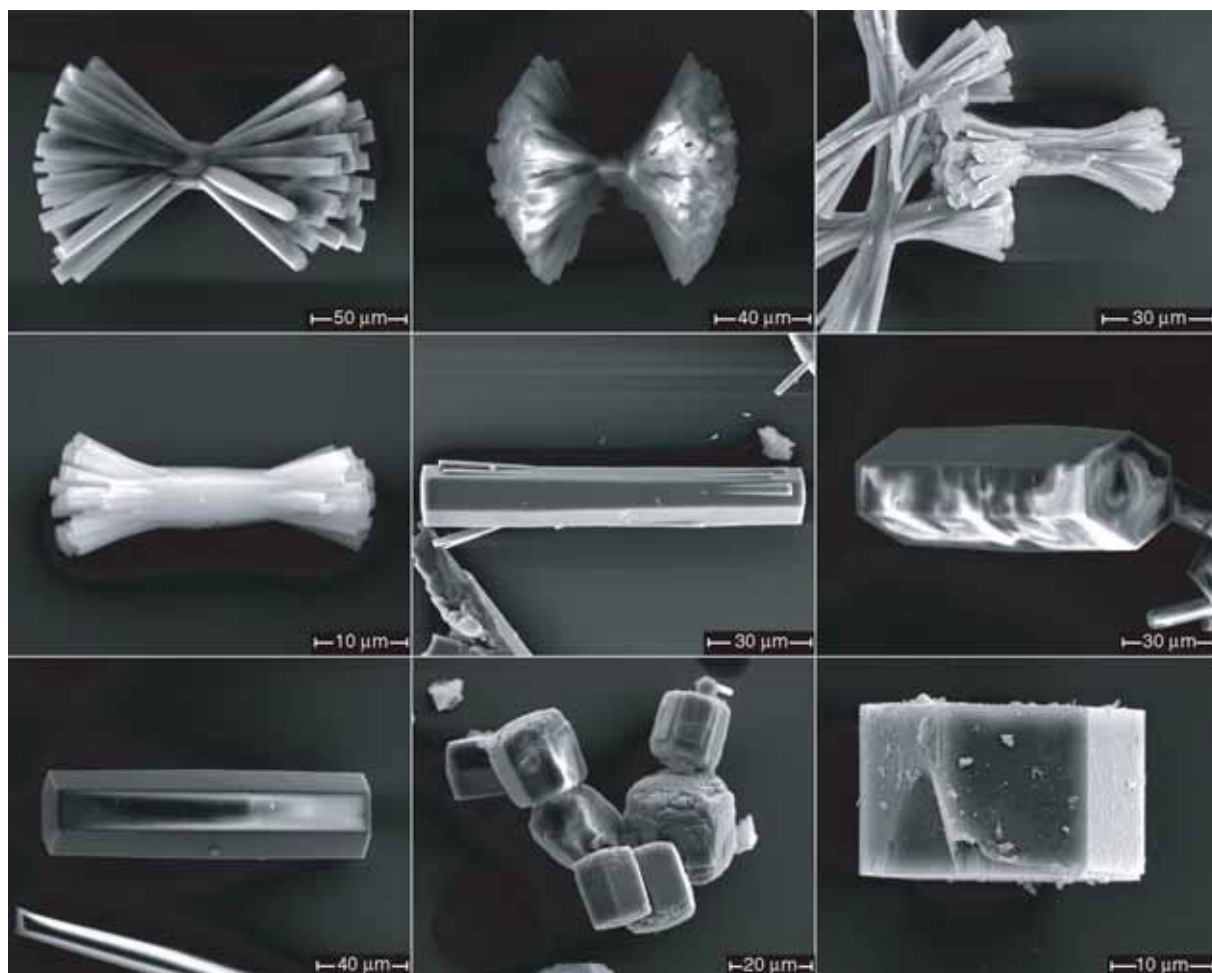


Abb. A.21.: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen der verschiedenen AlPO₄-5/Pyridine2-Morphologien.

-Zeolith L/Oxonin-Komposite

Probe	Laborbezeichnung Farbstoffkonzentration	Mophologietyp	Optische Eigenschaften
Zeolith L + Oxonin	120203bo $p_{ox} = 0.03$	kleine zylindrische Hexagons	Fluoreszenz + Laseremission
Zeolith L + Oxonin	120204bo $p_{ox} = 0.06$	kleine zylindrische Hexagons	Fluoreszenz + Laseremission
DXPZLE	1202a	kleine zylindrische Hexagons	nur Fluoreszenz
DXPZLE	1202b	kleine zylindrische Hexagons	nur Fluoreszenz
Zeolith L + Oxonin + MC	120203bo $p_{ox} = 0.03$	kleine zylindrische Hexagons	Fluoreszenz + Laseremission
Zeolith L + Oxonin + MC	120203bo $p_{ox} = 0.06$	kleine zylindrische Hexagons	Fluoreszenz + Laseremission
Zeolith L + Oxonin	Ox_13-11-03sh01 $p_{ox} = 0.1$	kleine zylindrische Hexagons	Fluoreszenz + Laseremission

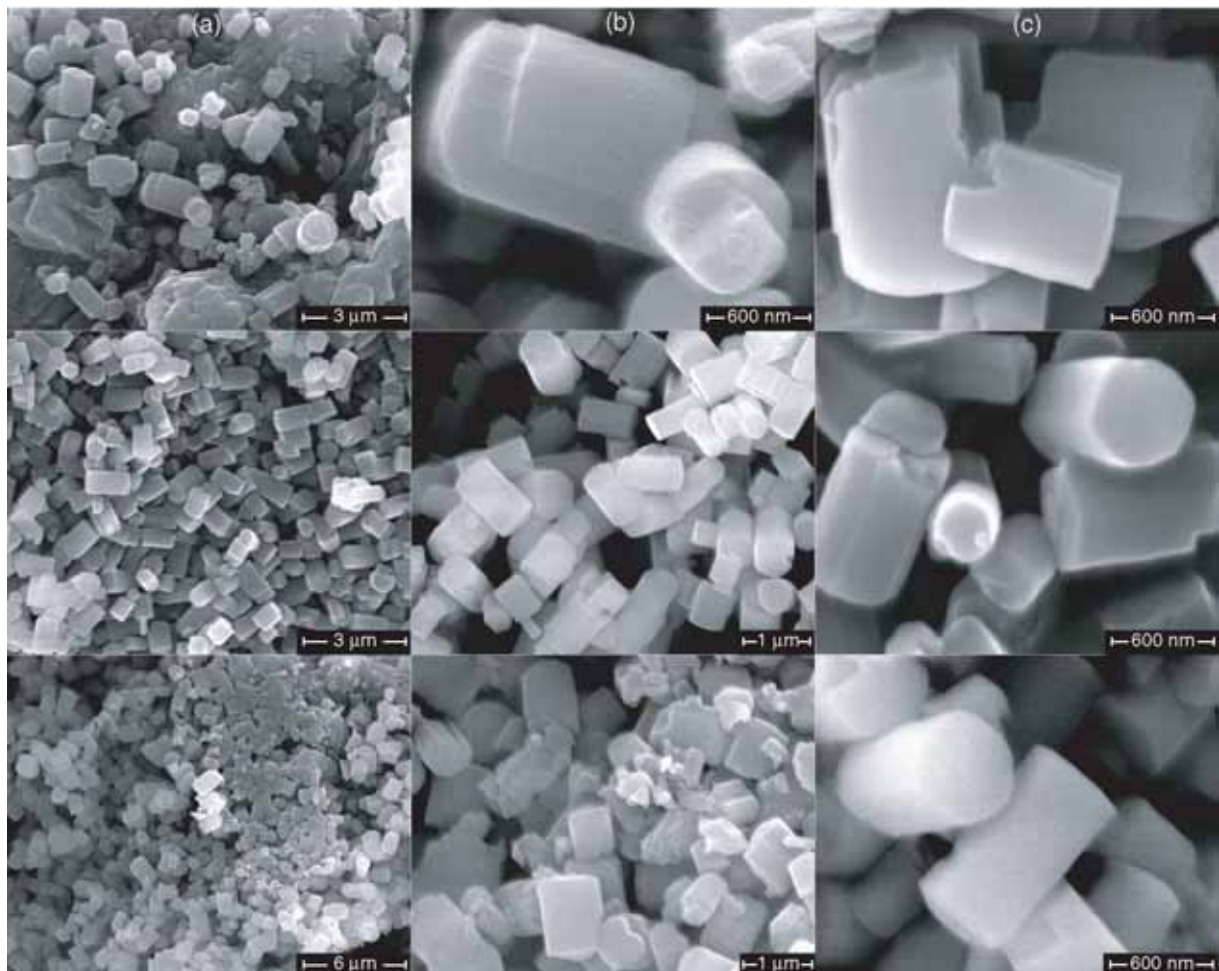


Abb. A.22.: REM-Bilder der Untersuchten Zeolith L/Oxonin-Komposite: (a,b und c) DXPZLE. Rest von Zeolith L/Oxonin mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_{ox} = 0.03, 0.06$ und 0.1 .

-Neodym beladene Sodalith-Wolframat-Kristalle

- $\text{Nd}_4\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}(\text{WO}_4)_2$
- $\text{Gd}_2\text{La}_2\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}(\text{WO}_4)_2$
- $\text{Nd}_{0.1}\text{Gd}_2\text{La}_{1.9}\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}(\text{WO}_4)_2$
- $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{1.8}\text{La}_2\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}(\text{WO}_4)_2$
- $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_2\text{La}_{1.5}\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}(\text{WO}_4)_2$

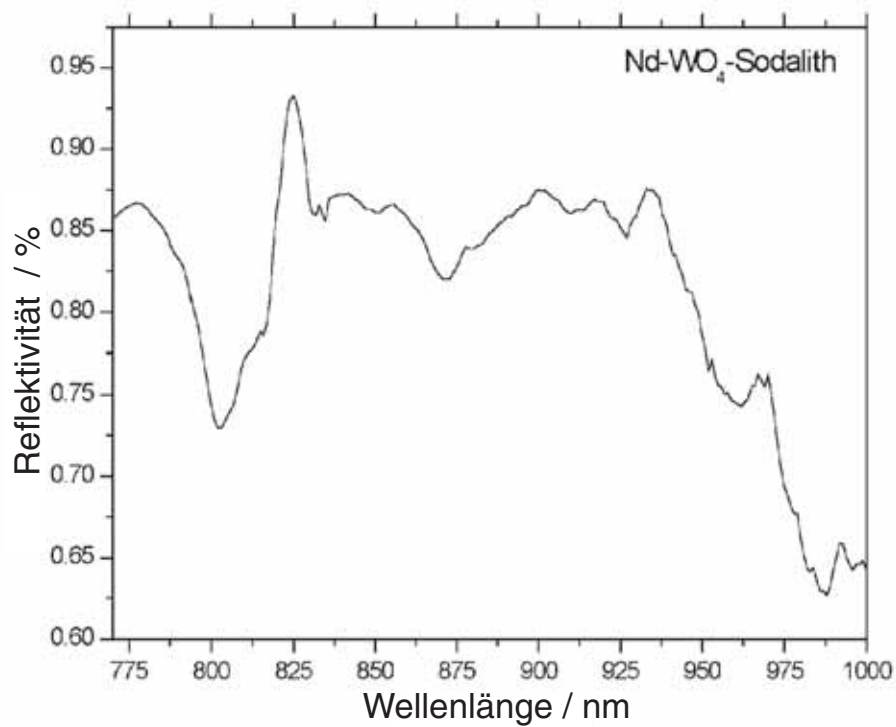


Abb. A.23.: Reflexionsspektrum von einem mit Neodym beladenen Wolframat-Sodalith-Kristall.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Puppe, Zeolithe-Eigenschaften und praktische Anwendungen, Chemie in unserer Zeit, 20(4), (1986)
- [2] C. Deroche, Experimentelle und rechnerische Analyse des Einbaus von Sorbatmolekülen in die Wirtsstrukturen der 12-Ring-Kanalsysteme ZSM-12 (MTW) und AlPO₄-5 (AFI), Dissertation, Universität Bochum (1999)
- [3] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein: Advanced Zeolite Materials Science, Angew. Chem., 101, Nr. 3, 373-390, (1989)
- [4] Informationsbroschüre über Zeolithe für Lehrer, erstellt von DMG (Deutsche Mineralogische Gesellschaft)
- [5] M. Widenmeyer, Periodisch Mesoporöses Silica Synthese und Oberflächenderivatisierungen, Dissertation, LMU München (2001)
- [6] J. Caro, M. Noak, P. Kölsch, R. Schäfer, Zeolite membrans - state of their development and perspective, Microporous and Mesoporous Materials, 38, 3-24, (2000)
- [7] International Zeolite Association, Zeolite Structure database, <http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Atlas>
- [8] Ch. Bärlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, 5th rev. Ed., Elsevier, Amsterdam (2001)
- [9] H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs and J. C. Jansen, Introduction to Zeolite Science and Practice, eds. Elsevier, Amsterdam (2001)
- [10] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts, Pure Appl. Chem., Vol. 73, N.2, pp. 381-394, (2001)
- [11] J. M. Newsam, Zeolites, Solid State Chemistry, Compounds, (Ed.: Cheetham, A. K., Day, P.) Clarendon Press, Oxford (1992)
- [12] F. Liebau, P. Behrens, Beschreibung der Zusammensetzung und Struktur geordneter mikro- und mesoporöser Materialien mit anorganischen Wirtssystemen, Angew. Chem. 115, 4688-4696 (2003)

- [13] D. H. Everett: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Unit, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Physical Chemistry Division, Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis, Butterworths, London, 583-613 (1972)
- [14] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure Appl. Chem.* 66, 1739-1758 (1994)
- [15] D. W. Breck, *Zeolites Molecular Sieves*, Wiley, New York (1974)
- [16] U. Simon, *Zeolithe: nanoporöse Materialien für vielfältige Anwendungsfelder*, Essener UNIKATE 13, (2000)
- [17] J.V. Smith, Tetrahedral frameworks of zeolites, clathrates and related materials. Landolt Börnstein Group IV Physical Chemistry, Band A: Microporous and other framework materials with zeolite-type structures (Hrsg.: W.H. Baur & R.X. Fischer) Springer Verlag (2000)
- [18] S. Brenner, L. B. McCusker and Ch. Baerlocher, Using a structure envelope to facilitate structure solution from powder diffraction data, *J. Appl. Cryst.* 30, 1167-1172 (1997)
- [19] Colture: Computerprogramm zur interaktiven Visualisierung von Festkörperstrukturen, ETH-Zürich
- [20] W. Loewenstein, The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates, *Am. Mineral.* 39, 92-98 (1954)
- [21] R. Xu, J. Chen, S. Feng, New families of $M(III)X(V)O_4$ type microporous crystals and inclusion compounds, *Chemistry of Microporous Crystals*, *Stud.Surf. Sci. Catal.*, 60, Eds.T.Inui e.a., 63-72, Amsterdam (1991)
- [22] J. T. Meurig, Design, Synthese und In-situ-Charakterisierung neuer Feststoffkatalysatoren, *Angew. Chem.* 111, 3800-3843 (1999)
- [23] O. Scott, A. Kuperman, G. A. Ozin, Ein neues Modell für die Bildung von Alumophosphaten: Umwandlung eines linearen Kettenalumophosphats in Ketten-, Schicht- und Gerüstverbindungen, *Angew. Chem.* 110, 48-64 (1998)
- [24] R. A. Rakoczy, Hydrothermalsynthese ausgewählter Zeolithe und ihre Charakterisierung durch Adsorption, Dissertation Universität Stuttgart
- [25] Vorlesungsnotizen von Prof. H. Wadepohl über Poröse Kristalle - Vom Molekularsieb zum formselektiven Katalysator, Universität heidelberg

- [26] R. Szostak in H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.): Molecular Sieves, Science and Technology, Springer-Verlag GmbH, Vol. 1, 157-185 (1998)
- [27] I. Kinski, Charakterisierung des Einbaus und der Anordnung von Funktionsmolekülen in den Porenräumen der Wirtsstrukturen MCM-41, Silica-ZSM-12 und AlPO₄-5, Dissertation, Universität Bochum (1999)
- [28] J.M. Bennett, J.P. Cohen, E.M. Flanigan, J.J. Pluth, J.V. Smith, in G.D. Stucky, F.G. Dwyer (Eds.): Intrazeolite Chemistry, ACS Symposium Series 218, American Chemical Society, Washington DC, 109-118 (1983)
- [29] J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter. Mendau, L. Werner, B. Zibrowius, Aligned molecular sieve crystals, *Adv. Mater.* 4, 273-276 (1992)
- [30] G.J. Klap, S.M. van Klooster, M. Wübbenhorst, J.C. Jansen, H. van Bekkum, J. van Turnhout, Polarization Reversal in AlPO₄-5 Crystals Containing Polar or Nonpolar Organic Molecules: A Scanning Pyroelectric Microscopy (SPEM) Study, *J. Phys. Chem. B.*, 102, 9518-9524 (1998)
- [31] G.J. Klap, S.M. van Klooster, M. Wübbenhorst, J.C. Jansen, H. van Bekkum, J. van Turnhout, J. Materials Research Society, Proceedings of the 12th International Zeolite Conference, 1998, Baltimore, MD, MRS: Pittsburgh, PA, , p 2117 (1999)
- [32] A.Quintel, J. Hulliger, M. Wübbenhorst, Analysis of the Polarization Distribution in a Polar Perhydrotriphenylene Inclusion Compound by Scanning Pyroelectric Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4277-4283 (1998)
- [33] U. Vietze, Hexagonale Mikrolaser basierend auf farbstoffbeladenen Molekularsiebmaterialien, Dissertation, Universität Darmstadt (2000)
- [34] F. Marlow, J. Caro, L. Werner, J. Kornatowski, S. Dähne, Optical SHG of DMABN Molecules in the Molecular Sieve AlPO₄-5, *J. Phys. Chem.*, 97, 11286-11290 (1993)
- [35] M. Hunger, J. Weitkamp, In situ IR, NMR, EPR and UV/Vis Spectroscopy: Tools for New Insight into the Mechanisms of Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem.*, 113, 3040-3059 (2001)
- [36] J. Caro, F. Marlow, M. Wübbenhorst, Chromophore-Zeolite Composites: The Organizing Role of Molecular Sieves, *Adv. Mater.*, 6, 413-416 (1994)
- [37] I. Braun, G. Schulz-Ekloff, M. Bockstette, D. Wöhrle, Mikrowelle-unterstützte Kristallisationseinbeziehung von des Cumarins und AZO-von der Färbungen in den Molekularsieben AlPO₄-5, *Zeolites*, 19, 128-132 (1997)
- [38] M. Ganschow, Darstellung neuartiger Funktionsmaterialien durch die Mikrowellen-unterstützte Synthese farbstoffbeladener mikroporöser und mesoporöser Molekularsiebe, Dissertation, Universität Bremen (2001)

- [39] Ö. Weiß, Neue Lasermaterialien auf Basis von Molekularsieb-Laserfarbstoff-Kompositen, Dissertation, Universität Bochum (2003)
- [40] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. Al. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigan, Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1146 (1982)
- [41] I. Braun, Mikrowellenunterstützter Kristallisationseinschluß von Chromophoren in Aluminophosphaten und optische Besonderheiten dieser Nanokomposite, Dissertation, Universität Bremen (1999)
- [42] G. Ihlein, Spektroskopische Eigenschaften von laseraktiven Gastionen und Gastmolekülen in Molekularsieben, Dissertation, Universität Frankfurt (1998)
- [43] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R.A. Schoonheydt, Microporous and Mesoporous Mater. 51, 91 (2002)
- [44] J. Sauer, F. Marlow, F. Schüth, in H.S. Nalwa (Ed.): Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, AP, London, Vol. 6, Chapter 5 (2001)
- [45] Sung Hwa Jung, Jong-San Chang, Young Kyu Hwang, Sang-Eon Park, Crystal morphology control of AFI type molecular sieves with microwave irradiation, *J. Mater. Chem.* 14, 280-285 (2000)
- [46] M. Müller, Lokalisierung von Adsorptionsplätzen im Wirt/Gast -System Thionin in Zeolith NaY, Dissertation, Universität Darmstadt (2000)
- [47] F. W. Deeg, M. Ehrl, C. Bräuchle, R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, Dynamik der absorbierten Moleküle in den Zeolith, *J. Luminiscence* 53, 219-222 (1992)
- [48] W. Schmidt, Optische Spektroskopie, 2. Auflage, Weinheim, Wiley-VCH
- [49] H. G. O. Becker, Einführung in die Photochemie, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1991)
- [50] J. Hulliger, P. Rogin, A. Quintel, P. Rechsteiner, O. König, M. Wübbenhorst, The Crystallization of Polar, Channel-Type Inclusion Compounds: Property-Directed Supramolecular Synthesis, *Adv. Mater.*, 9, Nr.8, 677-679(1997)
- [51] R. M. Barrer, H. Z. Villiger, The crystal structure of the synthetic zeolite L, *Kristallogr.* 128, 352, (1969)
- [52] M. M. Yatskou, M. Meyer, S. Huber, M. Pfenniger, G. Calzaferri, Electronic Excitation Energy Migration in a Photonic Dye-Zeolite Antenna, *ChemPhysChem* 4, 567-587, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2003)
- [53] D. W. Breck, N. A. Acara, U.S. Patent, 3216, 789 (1965)

- [54] N. Gfeller, S. Megelski, G. Calzaferri, Transfer of electronic Excitation Energy between Dye Molecules in the Channels of zeolite L, *J. Phys. Chem B*, 102, 2433-2436 (1998)
- [55] N. Gfeller, S. Megelski, G. Calzaferri, Fast Energy Migration in Pyronine-Loaded Zeolite L Microcrystals, *J. Phys. Chem B*, 103, 1250 (1999)
- [56] G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Megelski, M. Pfenniger, M. Pauchard, B. Hennessy, H. Maas, A. Devaux, U. Graf, Playing with dye molecules at the inner and outer surface of zeolite L, *Solid State Sciences* 2, 421-447, (2000)
- [57] M. Pauchard, S. Huber, R. Meallet-Renaud, H. Maas, R. Pansu, G. Calzaferri, Zeit- und orts aufgelöste Lumineszenz einer photonischen Farbstoff-Zeolith-Antenne, *Angew. Chem.* 113, Nr. 15, 2921-2924 (2001)
- [58] Neue Bausteine für die Optronik/Photonik: Farbstoffgefüllte Zeolith-Minikristalle zum Abfangen und Einspeisen von Lichtenergie, *Angew. Chem.* 114, Nr. 13, 2389-2392 (2002)
- [59] U. Kynast, V. Weiler, Efficient Luminescence from zeolites, *Adv. Mater.*, 6, 937 (1994)
- [60] U. Kynast, H. Kätker, M. Lezhnina, Formation of Luminescent Rare Earth Fluoride Nanoparticles in Silicate Matrices, Fall Meeting 2003 of the European Materials Research Society, Warsaw, Book of Abstracts, p. 198
- [61] L. Pauling, The structure of sodalite and helvite, *Z. Krist.* 74, 213-225 (1930)
- [62] S. Luger, J. Felsche, and P. Fischer, Structure of Hydroxysodalite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2$, a Powder Neutron Diffraction Study at 8 K, *Acta Cryst.* C43, 1-3 (1987).
- [63] J. Felsche and S. Luger, Crystal structures of the hydrosodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and of the anhydrous sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$, *Zeolites* 6, 367- 372 (1986)
- [64] I. Hassan, H. D. Grundy, Structure of Basic Sodalite, $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Acta Cryst. C* 39, 3-5 (1983)
- [65] W. Depmeier, Tetragonal tetrahedra distortions in cubic sodalite frameworks, *Acta Cryst.* B40, 185-191 (1984)
- [66] L. Fischer, Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen zu Phasenumwandlungen in tetraedrischen Gerüststrukturen. Diplomarbeit, Universität Kiel (1994)
- [67] J. Löns, Kristallchemische und strukturelle Untersuchungen in der Sodalithgruppe, Dissertation, Universität Hamburg (1969)

- [68] C. Soltmann, Untersuchungen der Kristallisationseigenschaften von Aluminatsodalithen, Diplomarbeit, Universität Kiel (1997)
- [69] M. Többens, Untersuchungen zu Struktur und Phasenumwandlungen von Kristallen der Aluminatsodalithgruppe, Dissertation, Universität Kiel (1998)
- [70] M. Lezhnina, U. Kynast, Luminiscence from tungstate functionalized sodalites involving NIR states, submitted, J. Alloys Comp., (2003)
- [71] L. Benmohammadi, F. Laeri, U. Kynast, M. Lezhnina, Adv. Mater., in Vorbereitung
- [72] D. Wöhrle, A.K. Sobbi, O. Franke, G. Schulz-Ekloff, Preparation and Photostability of Porphyrins Incorporated into $\text{AlPO}_4\text{-5}$ Molecular Sieves by Crystallization Inclusion, Zeolites, 15, 540-550, (1995)
- [73] W. Glöckner, Chemie, Fischer Kolleg (1979)
- [74] H. Berneth, Farbstoffe eine Übersicht, Bayer AG, Leverkusen, Ausgabe (2001)
- [75] H. Zollinger, Color Chemistry, 2nd Edition, VCH, Weinheim (1991)
- [76] M. Klessinger, Konstitution und Lichtabsorption organischer Farbstoffe, Chem. i.U. Zeit 12, (1978)
- [77] M. Klessinger, J. Michl, Excited states and photochemistry of organic molecules, VCH Publishers, Inc., New York, (1995)
- [78] R. Raue, Laser Dyes, Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A15, 5th edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1990)
- [79] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, Wiley-VCH, 3. Auflage
- [80] Gerd Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH-Verlag, 3. Auflage
- [81] D. Rendell, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, John Wiley & Sons, New York (1987)
- [82] M. A. Borchers, Eigenschaften sphärischer Mikrofarbstofflaser, Dissertation Universität Bochum (1999)
- [83] P. Zehetmayer, Das Monomer des Lichtsammelkomplexes Phycoerythrocyanin: Optische Experimente am Ensemble, an einzelnen Molekülen und Modellierung des Energietransferverhaltens, Dissertation LMU München (2003)
- [84] K. Ohta, T. J. Kang, K. Thominaga, K. Yoshihara, Ultrafast relaxation processes from a higher electronically excited state of a dye molecule in solution: A femtosecond timeresolved fluorescence study, Okazaki National Research Institutes, Institute for Molecular Science, Annual Review (1998)

- [85] T. Suzuki, L. Wang, H. Kohguchi, Femtosecond time-resolved photoelectron imaging on ultrafast electronic dephasing in an isolated molecule, *J. Chem. Phys.* 111, 4859 (1999)
- [86] M. M. Martin, P. Plaza, Y. H. Meyer, Ultrafast intramolecular charge transfer in the merocyanine dye DCM, *Chemical Physics* 192, 367-377(1995)
- [87] J. A. Bloom, W. W. Webb; Photodamage to intact erythrocyte membranes at high laser intensities: methods of assay and suppression, *J. Histochem. Cytochem.* 32, 608-616 (1984)
- [88] N. J. Turro; *Modern Molecular Photochemistry* (Benjamin/Cummings Publishing, Menlo Park, 1978)
- [89] H. Meier, *Die Photochemie der organischen Farbstoffe*, Springer Verlag Berlin (1963)
- [90] D. Kearns, A. J. Stone, Excited-state intermolecular interactions involving paramagnetic molecules: effect of spin-spin and spin-orbit interactions on the quenching of triplets, *J. Chem. Phys.* 55, 3383-3389 (1971)
- [91] O. L. J. Gijzeman et al.; *Faraday Trans. II* 70, 708(1973)
- [92] F. P. Schäfer, *Dye Lasers*, Topics in Applied Physics, Springer, Berlin(1990)
- [93] J. G. Clavert and J. N. Pitts, *Photochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1966)
- [94] T. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, (1951)
- [95] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Plenum Pr., New York (1983)
- [96] Seminar über Fluoreszenzlöschung gehalten von J. Dietrich
- [97] F. Ammer, A. Penzkofer und P. Weidner, Concentration Dependent Fluorescence Behaviour of Oxazine 750 and Rhodamine 6G in Porous Silicate Xerogel Monoliths, *Chem. Phys.* 192, 325-331 (1995).
- [98] A. Sharma, S. G. Schulman, *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, Wiley, New York, (1999)
- [99] J. Böcker, *Spektroskopie: Instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektroskopie*, Vogel Verlag und Druck GmbH & Co. KG, 1. Auflage (1997)
- [100] F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist, *Laser*, Teubner-verlag (1995)

- [101] J. Eichler, H. -J. Eichler, Laser, Springer-Verlag (1991)
- [102] W. Demtröder, Grundlagen und Techniken der Laserspektroskopie, Springer-Verlag (1977)
- [103] MS257 Monochromator and Spectrograph, Instruction manual
- [104] SCHOTT Glaswerke, Datenbuch Optische Glasfilter.
- [105] L. Ben mohammadi, Herstellung und Berechnung von diffraktiven optischen Elementen, Diplomarbeit, Universität Darmstadt (1999)
- [106] K. Hoffmann, Polarisationsabhängige optische Eigenschaften und die photo-schaltbare Doppelbrechung zeolithischer Wirt/Gast-Kompositkristalle, Dissertation, Technische Universität Berlin (2002)
- [107] C. F. Seebacher, Einzelmolekülspektroskopie von organischen Farbstoffmolekülen in porösen Festkörpern und Tieftemperaturspektroskopie an dem grün fluoreszierenden Protein, Dissertation, Universität München (2002)
- [108] J. Peuser, Aufbau eines Kathodoluminiszenzdetektors für die Charakterisierung von farbstoffbeladenen Molekularsieb-Proben, Diplomarbeit, Universität Darmstadt (2003)
- [109] M. Ganschow, C. Hellriegel, E. Kneuper, M. Wark, C. Thiel, G. Schulz-Ekloff, C. Bräuchle, D. Wörle, Panchromatic Chromophore Mixtures in an AlPO_4 -5 Molecular Sieve: Spatial Separation Effects and Energy Transfer Cascades, Adv. Funct. Mater. 14, Nr. 3, 269-275 (2004)
- [110] V.L. Broude, E.I. Rashba, E.F. Sheka, in: Springer Series in Chemical Physics 16, Spectroscopy of Molecular Excitons, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1985)
- [111] K. Yamaoka, E. Charney, Electric dichroism studies of macromolecules in solutions: Theoretical considerations of electric dichroism and electrochromism, J. Am. Chem Soc. 94 (26): 8963-8974 (1972)
- [112] J. Hofrichter, W. A. Eaton, Linear Dichroism of Biological Chromophores, Annual Review of Biophysics and Bioengineering, Vol. 5: 511-560 (1976)
- [113] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland Personal Library, Amsterdam, (1996)
- [114] M. M. Yatskou, M. Meyer, S. Huber, M. Pfenniger, G. Calzaferri, Electronic Excitation Energy Migration in a Photonic Dye-Zeolite Antenna, CHEMPHYSCHEM, 4, 567-587, Wiley-VCH, (2003)
- [115] G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, Wirt-Gast-Antennenmaterialien, Angew. Chem. 115, 3860-3888, Wiley-VCH, (2003)

- [116] F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark, Host-Guest Systems Based on Nanoporous Crystals, Weinheim, Wiley-VCH (2003)
- [117] D. Sendor, U. Kynast, Efficiently red emitting hybrid materials based on zeolites, *Adv. Mater.*, 14, 1570 (2002)
- [118] P. E.-A. Möbert, $\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4$ Upconversion Lasers, Dissertation, Universität Hamburg (1998)
- [119] Z. X. Cheng, X. J. Yi, J. R. Han, H. C. Chen, X. L. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, F. Song, H. C. Guo, Up-conversion luminescence of ytterbium and thulium codoped potassium yttrium double tungstate crystal, *Cryst. Res. Technol.* 37, 1318-1324, WILEY-VCH Verlag GmbH (2002)
- [120] Desmond V. O'Connor, David Philipps, Time-correlated Single Photon Counting, Academic Press (1984)
- [121] J. L. Mortensen, Probing Micro-Environments in Molecular Sieve Laser Materials with Time Correlated Single Photon Counting, Diplomarbeit, Universität Darmstadt (2003)
- [122] F. Laeri, Time Correlated Single Photon Counting-A Laboratory: How To Report (2000), <http://gaston.iap.physik.tu-darmstadt.de/~laeri/>
- [123] D. F. Eaton, Recommended methods for fluorescence decay analysis. *Pure & Appl. Chem.* 62, 1631-1648 (1990)
- [124] J. Enderlein, R. Erdmann, Fast Fitting of Multi-exponential Decay Curves, *Optics Communications* 134, 371-378 (1997)
- [125] O. Varnavski, T. Goodson III: Femtosecond Fluorescence Dynamics and Molecular Interactions in a Water-soluble Nonlinear Optical Polymeric Dye. *Chemical Physics Letters*, 320, 688-696, (2000)
- [126] J. Večeř, A.A. Kowalczyk, R.E. Dale, Reconvolution Analysis in Time-resolved Fluorescence Experiments - an Alternative Approach: Reference - to - excitation - fluorescence Reconvolution, *Rev. Sci. Instrum.* 12, 64, 3413 - 3423 (1993)
- [127] M. Zuker, A.G. Szabo, L. Bramall, D.T. Krajcarski, B. Seligen, Delta Function Convolution Method (DFCM) for Fluorescence Decay. *Rev. Sci. Instrum.* 1, 56, 14-22 (1985)
- [128] J. Ricka: Evaluation of Nanosecond Pulse-fluorometry Measurements- no Need for the Excitation Function. *Rev. Sci. Instrum.* 2, 52, 195-199 (1981)
- [129] U. Brackmann, *Lambdachrome Laser Dyes*, Lambda Physik, Göttingen (1994/2000), die 2. Ausg. 1994, bzw. 3. Ausg. 2000, bei „<http://www.lambdaphysik.com>“ als pdf-Datei zu beziehen.

- [130] A. Blumen, J. Klafter, G. Zumofen, in *Optical Spectroscopy of Glasses*, edited by I. Zschokke, Reidel, Dordrecht, p. 199-265 (1986)
- [131] Lord Rayleigh, The problem of the whispering gallery, *Phil. Mag.* 20, 1001-1004 (1910)
- [132] I. Braun, G. Ihlein, F. Laeri, J. Nöckel, G. Schulz-Ekloff, F. Schüth, U. Vietze, Ö. Weiss, D. Wöhrle, Hexagonal microlasers based on organic dyes in nanoporous crystals, *Appl. Phys. B*, 70, 335 (2000)
- [133] P. J. Richens and M. V. Berry, Pseudointegrable systems in classical and quantum mechanics, *Physica D*, 2:495-512, (1981)
- [134] E. Gutkin, Billiards in polygons: survey of recent results. *J. Stat. Phys.*, 83(1/2):7-26, (1996)
- [135] F. Laeri, J. U. Nöckel, Nanoporous compound materials for optical applications-Microlasers and microresonators, in *handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, edited by H. S. Nalwa, Volume 6: Nanostructured Materials, p. 103-151, Academic San Diego, (2001)
- [136] J. U. Nöckel, A. D. Stone, Ray and wave chaos in asymmetric resonant optical cavities, *Nature* 385, 45 (1997)
- [137] J. U. Nöckel, R. K. Chang, 2-d Microcavities: Theory and Experiments, Contribution for Cavity-Enhanced Spectroscopies, edited by Roger D. van Zee and John P. Looney (a volume of *Experimental Methods in the Physical Sciences*), Academic Press, San Diego, (2002)
- [138] G. Roll, *Optische Mikroresonatoren: Beschreibung im Bild der geometrischen Optik*, Dissertation, Bochum, Shaker Verlag (1999)
- [139] J. Wiersig, Boundary element method for resonances in dielectric microcavities, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 5:53-60, (2003)
- [140] J. Wiersig, Hexagonal dielectric resonators and microcrystal lasers, *Phys. Rev. A*, 67:023807, (2003)
- [141] D. J. Norris, M. Kuwata-Gonokami, W. E. Moerner, Excitation of a single molecule on the surface of a spherical microcavity, *Appl. Phys. Lett.* 71, 297-299 (1997)
- [142] E. Sahar and D. Treves: Excited singlet-state absorption in dyes and their effect on dye lasers, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, QE-13:962-967, (1977)
- [143] Birks, John B., *Photophysics of aromatic molecules*, Wiley-Interscience, London (1970)

- [144] S. Sinha, S. Sasikumar, A.K. Ray, K. Dasgupta: The effect of dye photodegradation on the performance of dye lasers, *Appl. Phys. B* 78, 401-408 (2004)
- [145] C. H. Giles, D. P. Johari, C. D. Shah: Some observation on the kinetics of dye fading, *Textile Research J.*, 38, 1048-1065 (1968)
- [146] I. P. Kaminov, L. W. Stulz, E. A. Pryde: Photobleaching of organic laser dyes in solid matrices. *Applied Optics*, 11: 1563-1567 (1972)
- [147] D. Beer and J. Weber: Photobleaching of organic laser dyes. *Optics Communications*. 5: 307-309 (1972)
- [148] F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, I. López Arbeloa, A. Costela, I. Garc, J. M. Figuera. F. Amat-Guerri: Relations between photophysical and lasing properties of rhodamines in solid polymeric matrices. *Appl. Phys.*, B 64, 651-657, (1997)
- [149] Z. Hsing-Kang, M. Ren-Lan, N. Er-Pin, G. Chuo, J. Photochemistry, 29, 397 (1985)
- [150] M. Meyer, J-C. Mialocq, B. Perly, Photoinduced intramolecular charge transfer and trans-cis isomerization of the DCM styrene dye. Picosecond and nanosecond laser spectroscopy, high-performance liquid chromatography, and nuclear magnetic resonance studies, *J. Phys. Chem.*94, 98-104 (1990)
- [151] W. Rettig, Photoinduced Charge Separation via Twisted Intramolecular Charge Transfer States- In: *Topics in Current Chemistry, Electron Transfer I*, Ed.:J. Mat-tay, Springer Verlag, Berlin, Vol. 169 253-299 (1994)
- [152] K. Rotkiewicz, K.H. Grellmann, Z. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.*, 19, 2441 (1973)
- [153] W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert, *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*, Springer-Verlag (1999)
- [154] D. Schuring, *Diffusion in Zeolites: Towards a Microscopic Understanding*, Dissertation Technische Universität Eindhoven, (2002)
- [155] U. Förster, Photostabilität farbstoffbeladener AlPO_4 -5 Laserkristalle, Diplomarbeit TU Darmstadt (2005)
- [156] Jin Seok Lee, Yun-Jo Lee, Eunju Lee Tae, Yong Soo Park, Kyung Byung Yoon, Synthesis of Zeolite As Ordered Multicrystal Arrays, *SCIENCE* (<http://www.sciencemag.org>), Vol. 301, 818-821 (2003)
- [157] Kwang Ha, Yun-Jo Lee, Han Ju Lee, and Kyung Byung Yoon, Facile Assembly of Zeolite Monolayers on Glass, Silica, Alumina, and Other Zeolites Using 3-Halopropylsilyl Reagents as Covalent Linkers, *Adv. Mater.*12, 1114-1117, (2000)
- [158] C. Striebel, K. Hoffmann, F. Marlow, *Micro. Mat.* 9, 43 (1997)

Publikationsliste

Veröffentlichungen

1. L. Ben mohammadi, I. Braun, F. Laeri, U. Vietze, J. U. Nöckel, G. Schulz-Ekloff, Ö. Weiß, D. Wöhrle, Hexagonal Resonators for Molecular Sieve Microlasers, Optics and Photonics News, Dezember 2000
2. Ö. Weiß, F. Schüth, L. Ben mohammadi, F. Laeri, in A. Galarneau, F. DiRenzo, F. Fajula, J. Vandrine (Eds.): Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, Studies in Surface Science and Catalysis 135, Elsevier, 161, London (2001)
3. L. Ben mohammadi, F. Laeri, K. Koch, A. Erodabasi, N. Owschimikow, U. Vietze, G. Ihlein, F. Schüth, Ö. Weiß, M. Ganschow, G. Schulz-Eckloff, D. Wöhrle, J. Wiersig, J. Nöckel, Microscopic Lasers Based on the Molecular Sieve $\text{AlPO}_4\text{-5}$, Weinheim, Wiley-VCH, 584-614 (2003)
4. F. Laeri, J. U. Nöckel, Nanoporous compound materials for optical applications-Microlasers and microresonators, in handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, edited by H. S. Nalwa, Volume 6: Nanostructured Materials, p. 103-151, Academic San Diego, (2001)
5. L. Ben mohammadi, F. Laeri, K. Koch, C. Thiel, D. Wöhrle, Hexagonal microlasers based on oxazine-1 dye inclusions in $\text{AlPO}_4\text{-5}$ molecular sieve single crystals: Emission properties and photostability, Adv. Mater., in Vorbereitung

Tagungsbeiträge

1. L. Ben mohammadi, F. Laeri, K. Koch, T. Tschudi: Hexagonal Resonators for Molecular Sieve Microlasers, 13. Deutsche Zeolith-Tagung 2001, Erlangen
2. L. Ben mohammadi, F. Laeri, K. Koch, T. Tschudi: Hexagonal Molecular Sieve Lasers, DGaO Jahrestagung 2001 Göttingen
3. L. Ben mohammadi, F. Laeri, Karl. Koch, A. Erodabasi, U. Vietze, J. U. Nöckel, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, J. U. Nöckel, F. Schüth, Ö. Weiß: Laseremission from microporous dye doped hexagonal cavities, 14. Deutsche Zeolith-Tagung 2002, Frankfurt

4. L. Ben mohammadi, F. Laeri, K. Koch, T. Tschudi: Novel microcavities for dyes lasers, DGaO Jahrestagung 2002 Innsbruck
5. M. Lezhnina, L. Ben mohammadi, F. Laeri, U. Kynast, VIS-, NIR- and Upconverted Luminescence from Rare Earth Sodalites, Tage der Seltenen Erden, Berlin, December, 2003
6. M. Lezhnina, L. Ben mohammadi, F. Laeri, U. Kynast, NIR- and Upconverted Luminescence from Rare Earth Sodalites, lecture, XII-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions, Ekaterinburg, Russia, September 2004

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Theo Tschudi danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und seine Bereitschaft, die Doktorvaterschaft zu übernehmen. Seine Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen waren für mich von größter Bedeutung.

Herrn Prof. Dr. Rudolf Feile danke ich sehr für die Übernahme des Korreferates.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. F. Laeri für die tatkräftige Mitbetreuung der Arbeit, die mit zahlreichen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen viel zur Klärung der wissenschaftlichen Fragen beigetragen hat und die ich sehr geschätzt habe.

Meiner Arbeitsgruppe Laserphysik und nichtlineare optische Materialien danke ich für das produktive und freundschaftliche Klima, das für den Spaß an der Arbeit und damit auch für deren Erfolg entscheidend war. Besonders danke ich meinem Freund Karl Koch (Charly) für die hervorragende Zusammenarbeit während der Promotion und die in jeder Hinsicht freundschaftliche Unterstützung.

Ein herzlicher Dank geht an Dr. Ralf Nikolaus und Dr. Svetomir Stankovic für die hervorragende Unterstützung beim Korrekturlesen der Arbeit.

Den Arbeitsgruppen der experimentellen Licht- und Teilchenoptik, besonders der AG Mikrooptische Systeme, der AG Optische Meßtechnik, der AG Flüssigkristalle und der AG Elektronenoptik danke ich für vielen anregenden Diskussionen und die freundschaftliche Kooperation.

Auch den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt unter Leitung von Herrn Wilhelm Bernhardt und der Elektronikwerkstatt um Herrn Wolfgang Rök und Herrn Horst Kringel danke ich sehr für die Verwirklichung vieler meiner Ideen zu neuen Probenhaltern und Automatisierungs-Vorrichtungen.

Herrn Gerhard Jourdan danke ich für die außerordentliche Hilfe bei der Herstellung der benötigten Chrom-ITO-Substrate und vor allem seine stete Bereitschaft bei den REM-Aufnahmen.

Frau Ellen Happel danke ich herzlich für die Unterstützung bei der Bewältigung organisatorischer Probleme und für die gute Zusammenarbeit.

Für die ausgezeichnete Zusammenarbeit danke ich allen, die die hier untersuchten Molekularsieve synthetisierten und zur Verfügung stellten: Prof. Dr. Wöhrle, Prof. U. Kynast, Prof. Calzaferri, Herrn Dr. M. Ganschow, Frau C. Thiel und Frau Dr. Ö. Weiß.

Bei meiner Frau Ingrid bedanke ich mich ganz besonders für ihren unermüdlichen Einsatz und für die Durchsicht des Manuskriptes.

Schließlich möchte ich meiner Familie sowie der Familie meiner Frau danken, ohne deren intensive Unterstützung diese Arbeit wohl nie hätte entstehen können.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Lhoucine Ben Mohammadi
geb. am 25.02.1965 in Marokko

Eltern: Dipl.-Ing. Hassan Ben Mohammadi
Fatima Ben Mohammadi

Schulbildung

1972 - 1978 Grundschole, Rabat
1978 - 1985 Lycée Moulay Youssef, Rabat

Hochschulausbildung

1985 - 1989 Studium der Elektronik an der Universität Mohammed V Kénitra
Diplom im Juni 1989
1991 - 1999 Studium der Physik an der TU Darmstadt, Diplom im November 1999
Diplomarbeit: Herstellung und Berechnung von diffraktiven optischen Elementen
2000 - 2005 Promotionsstudium unter der Leitung von Prof. Dr. Theo Tschudi am Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Darmstadt

Berufstätigkeit

2000 - 2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. Theo Tschudi am Institut für Angewandte Physik der TU Darmstadt
seit 2000 Mitarbeiter der Arbeitsgruppe *Laserphysik und nicht-lineare Optik*